



**Universidad
Andrés Bello**

UNIVERSIDAD ANDRÉS BELLO
Facultad de Ciencias Exactas
Programa de Licenciatura en Química

**MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE NÍQUEL, COBRE Y MEZCLA
NÍQUEL-COBRE DISPERSADAS SOBRE POLIETILENO Y
QUITOSANO.**

Unidad de Investigación para optar al grado académico de
Licenciado en Química
Departamento de Ciencias Químicas
Universidad Andrés Bello

FRANCISCO ARTURO RUBIO SEPÚLVEDA

Dra. Verónica Paredes García
DIRECTORA

Santiago de Chile, 25 de Mayo, 2017



**Universidad
Andrés Bello**

UNIVERSIDAD ANDRES BELLO
Facultad de Ciencias Exactas
Programa de Licenciatura en Química

**MICRO Y NANOESTRUCTURAS DE NÍQUEL, COBRE Y MEZCLA
NÍQUEL-COBRE DISPERSADAS SOBRE POLIETILENO Y
QUITOSANO.**

FRANCISCO ARTURO RUBIO SEPÚLVEDA

Comisión Evaluadora:

Prof. Dr. Juan Carlos Santos

Prof. Dr. Andrés Vega



Universidad
Andrés Bello

ACTA DE CALIFICACIONES

NOTA DE ESCRITO DE UNIDAD DE INVESTIGACION

Con fecha 18 de Abril de 2017, se entregó el escrito de la Unidad de Investigación realizada por el alumno **FRANCISCO ARTURO RUBIO SEPULVEDA**, RUT: 18.693.173-4 titulada “**Micro y nanoestructuras de níquel, cobre y mezcla níquel-cobre dispersadas sobre polietileno y quitosano.**”.

Las calificaciones obtenidas por el Sr. Francisco Rubio Sepúlveda en esta etapa son las siguientes:

Comisión Evaluadora:
Dr. Juan Carlos Santos
Dr. Andrés Vega

.....
.....

Nota Final Escrito:

Doy fe de la veracidad de esta información,

Dra. Verónica Paredes García
Directora
Programa de Licenciatura en Química



ACTA DE CALIFICACIONES

NOTA DE PRESENTACIÓN ORAL Y DEFENSA DE UNIDAD DE INVESTIGACION

Con fecha 25 de Mayo de 2017, se realiza la presentación y defensa de la Unidad de Investigación del (la) alumno **FRANCISCO ARTURO RUBIO SEPULVEDA**, RUT: 18.693.173-4 titulada “**Micro y nanoestructuras de níquel, cobre y mezcla níquel-cobre dispersadas sobre polietileno y quitosano.**”.

Las calificaciones obtenidas por el Sr. Francisco Rubio Sepúlveda en esta etapa son las siguientes:

Comisión Evaluadora:	Exposición Oral	Defensa
Dr. Juan Carlos Santos
Dr. Andrés Vega

Nota Final Presentación y Defensa:

Doy fe de la veracidad de esta información,

Dra. Verónica Paredes García
Directora
Programa de Licenciatura en Química

Dedicado a mi hijo,
que con la sorprendente habilidad
de despertar todas las mañanas con una sonrisa,
me inspiró día a día a seguir adelante.

*“Cuando eras joven y tu corazón era un libro abierto
solías decir: vive y deja vivir.
pero si este siempre cambiante mundo en el cual vivimos
hace que te rindas, y llores,
di: **vive, y deja morir** .”*

Live and Let Die, Paul McCartney & Wings, 1973.

AGRADECIMIENTOS

En primera instancia, a pesar de todas las circunstancias, debo agradecer a mis viejos, que sin intención pusieron el bicho en mí, ese que te motiva a hacer cosas, a querer llegar un peldaño más arriba, pero no para mirar al resto hacia abajo, sino que para mirar hacia adelante y darte cuenta que siempre hay un poco más que alcanzar. Sin poder ofrecerme mucho, me lo dieron todo.

A mi hijo, por sanarme el mi espíritu cada vez que lo necesito.

A mi profesora guía, por confiar en mí en los momentos en los cuales ni yo lo hacía, por dejarme avanzar a mi ritmo, como también por motivarme a acelerar el paso cuando era necesario.

A mi grupo del laboratorio de Compuestos Polimetálicos y Magnetismo Molecular, por los ratos de ocio y trabajo, por las charlas entretenidas, por las charlas en serio, y por la mezcla de ambas. Por ayudarme siempre que los necesité.

A todos aquellos compañeros y profesores por soportar, y a veces compartir, mi personalidad a veces inquieta, el alto volumen de mi voz, mi mal genio y mis constantes interrupciones. El disfrute de los logros se vive por periodos, los recuerdos del trayecto, las tardes en las aulas, se llevan para siempre.

A la Universidad Andrés Bello por permitirme cursar sin cargo económico el periodo total de mi pregrado gracias a su beca Vocación de Maestro.

A los genios de Pink Floyd, The Who, The Beatles, The Rolling Stones, Queen y David Bowie por poner el *soundtrack* a lo largo de éste trabajo y de toda mi vida.

Agradecimientos a

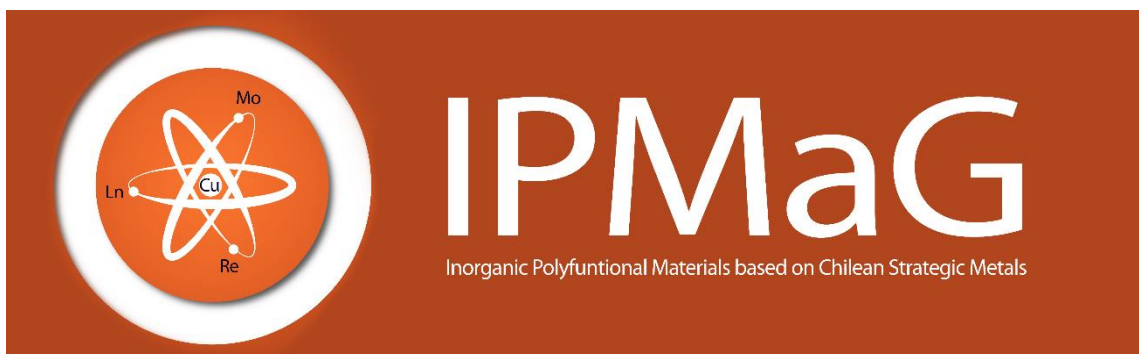
PROYECTO BASAL CEDENNA FB0807



PROYECTO ANILLO

MATERIALES INORGÁNICOS POLIFUNCIONALES EN BASE A METALES
ESTRATÉGICOS – IPMaG.

ACT1404



CONICYT
FONDEQUIP
PPMS
EQM130086



CONICYT
Comisión Nacional de Investigación
Científica y Tecnológica

ESTE TRABAJO FUE REALIZADO EN EL LABORATORIO DE COMPUESTOS
POLIMETÁLICOS Y MAGNETISMO MOLECULAR DE LA UNIVERSIDAD
ANDRÉS BELLO



Resumen

En esta unidad de investigación se informa la síntesis y caracterización morfológica y estructural de compositos obtenidos a partir de mezclas bimetálicas de Cu^0 - Ni^0 dispersadas sobre matrices de polietileno (PE) y quitosano (Q).

Los compositos obtenidos muestran la presencia de un particulado metálico con estructura cúbica centrada en las caras (fcc) y cuyas características de dispersión son dependiente de las condiciones experimentales usadas para obtener los compositos correspondientes, así como también, de la cantidad de sales precursoras utilizadas.

Los resultados muestran que el método sintético que incorpora mayor cantidad de material metálico, y de mayor tamaño, sobre las matrices orgánicas es el método solvotermal en una etapa (reducción in situ), mientras que aquellos que incorporan material de menor tamaño y de forma más homogénea son los métodos solvotermal en dos etapas y el método sonoquímico. Por otro lado, la matriz de polietileno incorpora mayor cantidad de material metálico, y de mayor tamaño; mientras que la matriz de quitosano tiende a incorporar el metal de manera más homogénea, en menor cantidad y de tamaño más pequeño.

Finalmente, los compositos presentan un comportamiento ferromagnético en el rango entre los 2 y 400 K. Se observa también, un efecto sinérgico en los compositos considerando que los valores de coercitividad al incorporar cobre, son mayores que los valores presentados en sistemas donde la respuesta magnética únicamente depende de este metal (Ni^0)

INDICE DE CONTENIDOS

CONTENIDO	PÁGINA
CAPITULO I – INTRODUCCIÓN	
1.1. Ciencia de los materiales	22
1.1.1. Materiales metálicos	22
1.1.1.1. Enlace metálico	23
1.1.1.2. Estructura de los metales	24
1.1.1.3. Sistema cúbico centrado en el cuerpo	25
1.1.1.4. Sistema cúbico centrado en las caras	25
1.1.1.5. Sistema hexagonal compacto	26
1.1.1.6. Propiedades de los metales	27
1.2. Magnetismo	29
1.2.1. Ferromagnetismo	30
1.2.2. Antiferromagnetismo	31
1.3. Materiales micro y nanoestructurados	32
1.3.1. Otras clasificaciones de los materiales nanoestructurados	33
1.3.1.1. Nanomateriales según su composición química	33
1.3.1.2. Nanomateriales según su origen	35
1.4. Matrices poliméricas orgánicas	36
1.5. Hipótesis	38
1.6. Objetivos generales	38
1.7. Objetivos específicos	39
CAPITULO II – DESARROLLO EXPERIMENTAL	
2.1 Procedimiento experimental	41
2.2. Técnicas de caracterización	46
2.2.1. Difracción de rayos-X para muestras policristalinas (PXRD)	46

2.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	48
2.2.3. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDXS)	50
2.2.4. Medidas Magnéticas	53

CAPITULO III – RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. Fases mono y bimetálicas	57
3.2. Compositos NiCu (1:1)	65
3.3. Compositos NiCu (2:3)	78
3.4. Medidas Magnéticas	94

CAPITULO IV - CONCLUSIONES

4.1. Conclusiones	101
-------------------	------------

CAPITULO V - BIBLIOGRAFÍA

5.1. Referencias	103
------------------	------------

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1. Esquema del ordenamiento mínimo para el Cu^0 y la deslocalización de sus electrones.	23
2. Empacamiento para un sistema cúbico centrado en el cuerpo.	25
3. Empacamiento para un sistema cúbico centrado en las caras.	26
4. Empacamiento para un sistema hexagonal compacto.	26
5. Empacamiento hexagonal planar, tridimensional del tipo ABC (fcc) y tridimensional tipo ABA (hcp).	27
6. Esquema de dominios magnéticos de un material ferromagnético sometido a un campo magnético aplicado.	30
7. Ordenamiento de los momentos magnéticos de un material bajo la temperatura de Néel.	31
8. Evolución del almacenamiento informático de datos.	32
9. Imagen TEM de nanopartículas de plata obtenidas por Wallar y col. a partir de la reducción de AgNO_3 .	34
10. Imagen SEM de nanodiscos y nanoconos de carbono obtenidos por Ahmad y col.	34
11. Imagen TEM de un compuesto de NPs de PbS dispersadas sobre una matriz de óxido de grafeno reducido obtenido por Azimi y col.	35
12. 12. Esquema del método de síntesis solvotermal de fases metálicas	42
13. Esquema del efecto esperado para la dispersión de las fases metálicas con la disminución de las masas de los precursores metálicos.	43
14. Esquema de resumen general de trabajo.	45
15. Esquema de difracción de rayos-X.	47
16. Patrones de difracción para materiales amorfos, semicristalinos y cristalinos.	48

17. Primer equipo SEM de alta resolución de Alfred Von Ardenne	50
18. Esquema de las transiciones electrónicas permitidas hacia el nivel K luego de la ionización de un átomo.	52
19. Representación gráfica de la detección de rayos-X para un detector EDXS.	53
20. Gráfica de un ciclo de histéresis magnética	54
21. Gráfica de ZFC/FC para muestras de NPs de ferritas de manganeso sustituidas con Co-Zn obtenidas por el método de coprecipitación (Eltabey y col.)	55
22. Patrones de difracción para fases de Ni ⁰ y Cu ⁰ .	57
23. Cuadro de la información entregada por la base de datos de JCPDS para una muestra de Ni número 04-0836.	58
24. Cuadro de la información entregada por la base de datos de JCPDS para una muestra de Ni número 04-0850.	58
25. Patrón de difracción para las fases NiCu (1:1) y NiCu (2:3)	59
26. Patrón PXRD para una muestra de nanoláminas de NiO obtenidas por Zhang & col.	60
27. Difractograma de rayos-X para el nanocomposito de NPs de Ni ₂ O ₃ soportadas en OMC obtenido por Wu & col.	60
28. Patrón de difracción de NPs de CuO obtenidas por Siddiqui & col.	61
29. Patrón PXRD de NPs de Cu ₂ O y Cu ⁰ obtenidas por Sahai & col.	61
30. Difractograma de NPs de Cu ₂ O obtenidas por Badr & col.	61
31. Espectros de energía dispersiva de rayos-X para las fases de Ni ⁰ , Cu ⁰ , NiCu (1:1) y NiCu (2:3).	63
32. Imágenes SEM y mapeo elemental de fases NiCu (1:1) y NiCu (2:3).	64
33. Patrones de difracción para las compositos NiCu(1:1)@PE y NiCu(2:3)@Q obtenidos por el método solvothermal.	65

34. Micrografías SEM y mapeos elementales del composito NiCu(1:1)@PE-1/4 obtenidos por los métodos (S1), (S2) y (So).	67
35. Micrografías SEM y mapeos elementales del composito NiCu(1:1)@Q-1/4 obtenidos por los métodos (S1), (S2) y (So).	68
36. Micrografías SEM a baja escala de los compositos de NiCu(1:1)-1/4 dispersados sobre PE y Q obtenidos por los métodos (S1), (S2) y (So).	69
37. Micrografías SEM y mapeos elementales del composito NiCu(1:1)@PE-1/8 obtenidos por los métodos (S1), (S2) y (So).	70
38. Micrografías SEM y mapeos elementales del composito NiCu(1:1)@Q-1/8 obtenidos por los métodos (S1), (S2) y (So).	71
39. Micrografías SEM a baja escala de los compositos de NiCu(1:1)-1/4 dispersados sobre PE y Q obtenidos por los métodos (S1), (S2) y (So).	72
40. Micrografías SEM para los compositos NiCu(1:1)@PE a 1/16 y 1/32 razones de sus precursores metálicos obtenidos por el método (S1)	73
41. Imagen SEM y mapeo elemental para el composito NiCu(1:1)@Q a 1/16 y 1/32 razones de sus precursores metálicos obtenidos por el método (S1)	74
42. Imágenes SEM de acercamiento 5µm para los compositos NiCu(1:1)@Q de 1/16 y 1/32 razón de sus precursores metálicos obtenidos por el método (S1)	75
43. Patrones de difracción para los compositos NiCu(1:1)@PE y NiCu(1:1)@ a razón de 1/4 de sus precursores metálicos, obtenidos por el método (S1).	76
44. Esquema que explica la fácil incorporación de NPs de cobre a la matriz de quitosano planteado por Usman & col.	76
45. Imagen HAADF-STEM del nanocomposito Pt@CMG obtenido por Lee & col.	77

46. Imagen SEM de alta resolución de tela clínica de NPs de ZnO incorporadas por Perelshtein & col.	78
47. Patrones de difracción para los compositos NiCu(2:3)@PE y NiCu(2:3)@ obtenidos por el método (S1)	79
48. Patrón de difracción para el composito NiCu(2:3)@PE a 1/4 y 1/8 razones de sus precursores metálicos, obtenidos por el método (S1)	80
49. Micrografías SEM y mapeos elementales del composito NiCu(2:3)@PE-1/4 obtenidos por los métodos (S1), (S2) y (So).	81
50. Micrografías SEM y mapeos elementales del composito NiCu(2:3)@Q-1/4 obtenidos por los métodos (S1), (S2) y (So).	82
51. Micrografías SEM a baja escala de los compositos de NiCu(2:3)-1/4 dispersados sobre PE y Q obtenidos por los métodos (S1), (S2) y (So).	83
52. Micrografías SEM y mapeos elementales del composito NiCu(2:3)@PE-1/8 obtenidos por los métodos (S1), (S2) y (So).	84
53. Micrografías SEM y mapeos elementales del composito NiCu(2:3)@Q-1/8 obtenidos por los métodos (S1), (S2) y (So).	85
54. Micrografías SEM a baja escala de los compositos de NiCu(2:3)-1/8 dispersados sobre PE y Q obtenidos por los métodos (S1), (S2) y (So).	86
55. Mapeo elemental de micrografía del composito (So) NiCu(2:3)@q-1/8.	87
56. Micrografías SEM y mapeo elemental para el composito NiCu(2:3)@PE a 1/16 y 1/32 razones de sus precursores metálicos obtenidos por el método (S1)	88
57. Micrografías SEM y mapeo elemental para el composito NiCu(2:3)@Q a 1/16 y 1/32 razones de sus precursores metálicos obtenidos por el método (S1)	89

58.	Micrografías SEM de alta magnificación para los compositos NiCu(2:3)@PE y NiCu(2:3)@Q a razones de 1/16 y 1/32 obtenidos por el método (S1).	90
59.	Patrón PXRD del composito (S1) NiCu(2:3)@PE-1/4	91
60.	Fragmentos de micrografía SEM del composito (S1) NiCu(2:3)@PE-1/32 que muestra nanobarras presentes en la superficie.	92
61.	Micrografía SEM de las nanobarras de sepiolita obtenidas por Darvishi & col.	92
62.	Imágenes TEM de las nanobarras de Ni ⁰ obtenidas por Alagiri & col. a través de un método solvotermal utilizando NiCl ₂	93
63.	Imagen SEM de Ni ⁰ nanoestructurado obtenido por Paredes-García a través del método solvotermal a partir de NiCl ₂	93
64.	Curvas de histéresis magnético a 2 y 300 K y medidas ZFC/FC para el composito NiCu(1:1)@PE-1/8 obtenido por el método (S1)	94
65.	Curvas de histéresis magnético a 2 y 300 K y medidas ZFC/FC para el composito NiCu(1:1)@Q-1/8 obtenido por el método (S1)	95
66.	Curvas de histéresis magnético a 2 y 300 K y medidas ZFC/FC para el composito NiCu(1:1)@PE-1/8 obtenido por el método (S2)	96
67.	Curvas de histéresis magnético a 2 y 300 K y medidas ZFC/FC para el composito NiCu(1:1)@PE-1/8 obtenido por el método (So)	96

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Página
1. Temperaturas de Curie para algunos ferromagnetos típicos	31
2. Definición, esquema, proceso de fabricación y algunos ejemplos de nanomateriales en base a su dimensionalidad.	33
3. Resumen de síntesis para las fases monometálicas.	41
4. Resumen de síntesis para las fases bimetálicas.	42
5. Resumen de los compositos obtenidos por el método (S1).	44
6. Resumen de los compositos obtenidos por el método (S2).	44
7. Resumen de los compositos obtenidos por el método (So).	45
8. Resumen de los valores de 2θ e intensidades para los patrones PXRD de las fases monometálicas.	58
9. Resumen de valores para peaks en difractograma para las fases NiCu (1:1) y NiCu (2:3).	59
10. Resumen del tamaño estimado promedio del particulado en las fases aisladas.	62
11. Resumen de los valores de 2θ para los planos (111) en la difracción de rayos-X de los compositos (S1) NiCu(1:1)@PE y NiCu(1:1)@Q.	66
12. Resumen de los valores de 2θ para el plano (111) en la difracción de rayos-X del composito NiCu(2:3)@PE de concentración metálica diluida, obtenido por el método (S1).	79
13. Valores de los parámetros magnéticos para el composito NiCu(1:1)@PE-1/8 obtenido por el método (S1).	95
14. Valores de los parámetros magnéticos para el composito NiCu(1:1)@Q-1/8 obtenido por el método (S1).	95
15. Valores de los parámetros magnéticos para el composito NiCu(1:1)@PE-1/8 obtenido por el método (S2).	96
16. Valores de los parámetros magnéticos para el composito NiCu(1:1)@PE-1/8 obtenido por el método (So).	97

17. Comparación de parámetros magnéticos de los compositos obtenidos con los de otros autores.	98
--	-----------

ABREVIATURAS

Ac	: Acetato
bbc	: Cúbico centrado en el cuerpo
col.	: Colaborador(es)
Ch	: Chitosan
CMG	: Espuma de grafeno modificada
DMF	: N,N-dimetilformamida
EDXS	: Energy dispersive x-ray spectroscopy
FC	: Field-cooling
fcc	: Cúbico centrado en las caras
H	: Campo magnético
H_c	: Campo coercitivo
HAADF-STEM	: High angle anular dark-field scanning transmtion electronic microscopy
hcp	: Hexagonal compacto
ICDD	: International center for diffraction data
JCPDS	: Joint committee of diffraction standards
L-ser	: Serine en configuración L
M	: Magnetización
M_r	: Magnetización remanente
M_s	: Saturación magnética
nm	: nanometro
NPs	: Nanopartículas
PEG	: polietilenglicol
PE	: Polietileno
PPMS	: Physical Properties Measurement System
PXRD	: Powder X-ray diffraction
Q	: Quitosano
rGO	: Óxido de grafeno reducido
S1	: Solvothermal en una etapa

S2	: Solvothermal en dos etapas
SEM	: Scanning electron microscopy
So	: Sonoquímico
T_B	: Temperatura de bloqueo
T_C	: Temperatura de Curie
T_N	: Temperatura de Néel
TMA	: Trimetilamina
TEM	: Transmission electron microscopy
WDXS	: Wavelength-dispersive x-ray spectroscopy
ZFC	: Zero-field-cooling

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1. Ciencia de los materiales

Desde un punto de vista funcional, un **material** puede definirse como todo aquello que resulte útil al ser humano para construir artefactos, herramientas y estructuras que sustenten y faciliten la vida de las sociedades, incluyendo en esta clasificación principalmente a los sólidos, pero también a líquidos y gases en situaciones más específicas. La selección, reestructuración y elaboración de materiales para satisfacer necesidades se confunden con el comienzo de las civilizaciones, conociéndose desde la prehistoria los intentos de la humanidad por manipular para su beneficio los elementos que se encuentran en la naturaleza. De igual manera, para lograr un mejor provecho de ellos, se ha intentado estudiar y manipular la composición de los materiales, logrando alterar y predecir su comportamiento y propiedades.

Bajo este contexto se define la **ciencia de los materiales** como el estudio de la relación entre la materia con su estructura y propiedades, como la influencia de los procesos que concluyen en su obtención, siendo también competencia de esta ciencia desarrollar algún tipo de material que cumpla con un grupo de propiedades esperadas, incluso si este no existe en la naturaleza.

Los materiales se pueden clasificar como simples o híbridos dependiendo si están compuestos por una o más sustancias; también se pueden clasificar según sus propiedades generales y los tipos de enlaces que se presenten en su estructura, agrupándose como poliméricos, cerámicos o metálicos¹, siendo estos últimos de gran interés para este trabajo.

1.1.1. Materiales Metálicos

Los materiales metálicos se caracterizan por estar compuestos por un elemento o una combinación de elementos metálicos. Disponen de una gran cantidad de electrones *deslocalizados*, por lo que son muy buenos conductores eléctricos. También poseen elevada conductividad térmica. En general poseen altos puntos

de fusión (a excepción del mercurio) por lo que son sólidos a temperatura ambiente. Son resistentes, deformables y dúctiles^{1,2}.

1.1.1.1. Enlace Metálico

Los metales en estado sólido se encuentran ordenados tal que los átomos se encuentran muy próximos unos a otros de manera periódica o estructura cristalina. Por ejemplo, el ordenamiento de los átomos de cobre en su estado sólido se muestra en la Figura 1. En esta imagen se observa que los átomos de cobre se encuentran tan juntos que los electrones de valencia de un átomo son atraídos por los núcleos de los átomos vecinos, por lo tanto, estos electrones no están asociados formalmente a un núcleo en particular, sino que se encuentran dispersos entre los átomos en forma de nube electrónica o “*gas electrónico*”.

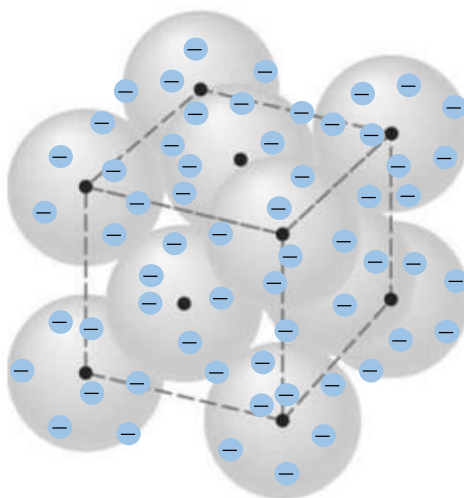


Figura 1. Esquema del ordenamiento mínimo para Cu^0 y la deslocalización de sus electrones.

Es por ello entonces que los metales se consideran constituidos por una red de núcleos catiónicos cubiertos por una dispersión de los electrones de valencia en forma de nube electrónica. Estos electrones están débilmente asociados a los núcleos de carga positiva por lo que pueden moverse fácilmente por la estructura

metálica, por lo que se les llaman, frecuentemente, *electrones libres*. La alta conductividad térmica y eléctrica que poseen los metales se basan en la teoría que explica la libertad que tienen los electrones para moverse por la red cristalina. La gran facilidad que posee la mayoría de los metales para deformarse sin fracturas se atribuye a que los átomos metálicos pueden deslizarse entre sí sin alterar considerablemente la estructura cristalina ni el enlace metálico³.

1.1.1.2. Estructura de los metales

Los metales (y sólidos cristalinos en general) se construyen mediante la repetición infinita y regular en el espacio de un patrón formado por un conjunto reducido de sus unidades mínimas (átomos o moléculas). La periodicidad de la estructura confiere a los metales su característica distintiva, un orden de largo alcance, o vale decir, una invariancia traslacional.

Para describir un metal o cualquier sólido cristalino hay que precisar qué se repite y cómo se repite. Como la red, por definición, es periódica, vendrá caracterizada por el periodo, el cual repitiéndose llena el espacio. A este periodo se le conoce como celda unitaria.

Los sistemas cristalinos más frecuentes para los materiales metálicos son el cúbico centrado en el cuerpo, cúbico centrado en las caras y el hexagonal compacto. Estas estructuras se caracterizan estudiando la distribución del espacio ocupado por los átomos como por la del espacio libre. Esta última parte del estudio se vuelve importante si es pertinente determinar la eficiencia de un empacamiento cristalino, la cual se puede definir como el porcentaje de volumen ocupado por átomos en la celda. A mayor ocupación, mayor será la eficiencia del sistema cristalino.

1.1.1.3. Sistema cúbico centrado en el cuerpo

La celda unitaria para el sistema cúbico centrado en el cuerpo (*bcc*) se observa en la Figura 2. En primera instancia se acepta que existen dos tipos de átomos en esta celda, los ubicados en los vértices y el que se encuentra en el centro. Los átomos en los vértices están compartidos por 8 celdas (las concurrentes en cada vértice) de modo que se considera que a cada celda le corresponde $1/8$ parte de átomo, mientras que el central se encuentra íntegramente contenido en la celda. De acuerdo a lo anterior, el número de átomos contenido en la celda corresponde a $(1/8 \times 8) + 1 = 2$.

Para un sistema cristalino (*bcc*) se tiene que el 68% de la celda está ocupado por átomos, dejando un 32% libre.

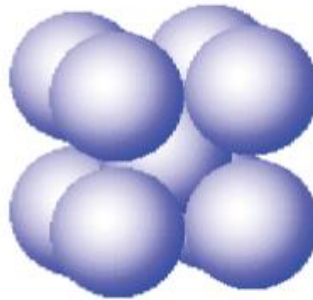


Figura 2. Empacamiento para un sistema cúbico centrado en el cuerpo.

1.1.1.4. Sistema cúbico centrado en las caras

El número de átomos para el sistema cúbico centrado en la caras (*fcc*) es 4, ya que cada uno de los 8 ubicados en los vértices del sistema se comparten por las 8 celdas concurrentes ($8 \times 1/8 = 1$) y los 6 ubicados en las caras se comparten entre dos celdas contiguas ($6/2 = 3$), tal como se puede apreciar en la figura 3. La ocupación de este sistema asciende al 74%.

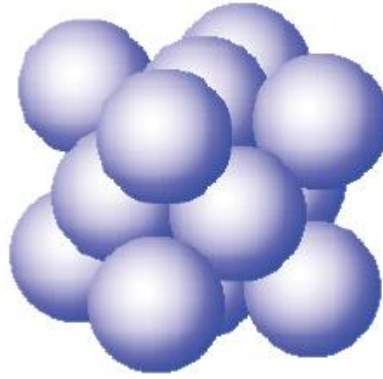


Figura 3. Empacamiento para un sistema cúbico centrado en las caras.

1.1.1.5. Sistema hexagonal compacto

La red cristalina para el sistema hexagonal compacto (*hcp*), como se muestra en la Figura 4, está compuesta por celdas a las que concurren 12 átomos, de los cuales sólo $1/6$ parte de cada uno se encuentra formalmente dentro de la celda, un par de átomos que se comparten entre dos unidades y 3 átomos que se conservan íntegramente dentro del sistema.



Figura 4. Empacamiento para un sistema hexagonal compacto.

El número de átomos en la celda corresponde a 6 y tiene una ocupación del 74% al igual que sistema anterior, valor máximo para esta magnitud. Esto se comprende entendiendo que el empaquetamiento más eficiente de esferas idénticas sobre un plano se consigue cuando cada esfera es tangencial a otras 6

(figura 5a). Para construir un empaquetamiento tridimensional de máxima eficiencia se deben superponer planos como el descrito de modo que las distancias interplanares resulten mínimas. Esto se consigue cuando la esfera céntrica del apilamiento planar se sitúa sobre las marcadas como B o C; si este segundo plano se ha dispuesto de manera tal que el centro está situado sobre B, los centros del tercer plano deben ubicarse en las posiciones A o C (Figuras 5b y 5c). Los sistemas centrado en las caras o hexagonal compacto no son más que los casos particulares de estos empaquetamientos, siendo el primer sistema del tipo ABCABCA y el segundo del tipo ABABABA, donde el ordenamiento hexagonal compacto es el sistema más eficiente de empaquetamiento de esferas⁴.

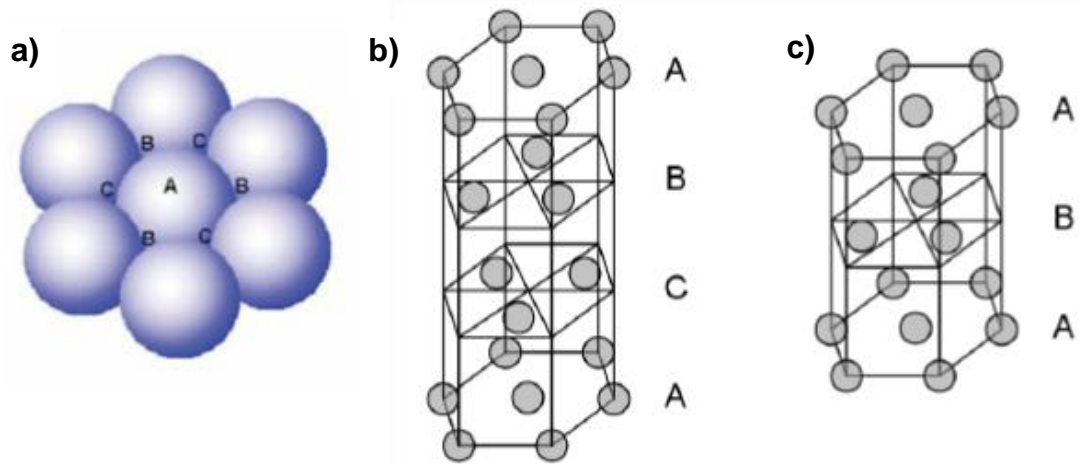


Figura 5. a) Empacamiento planar hexagonal. b) Empacamiento tridimensional del tipo ABC (fcc). c) Empacamiento tridimensional del tipo ABA (hcp).

1.1.1.6. Propiedades de los Metales

Como ya se ha explorado, los metales agrupan una buena cantidad de propiedades en común tales como la capacidad de alta deformación sin sufrir fracturas, sólidos a temperatura ambiente y alta conductividad térmica y eléctrica, todas ellas explicadas mediante la deslocalización de sus electrones de valencia, el enlace metálico y la estructura a nivel atómico que poseen^{1,4}.

Actualmente, uno de los metales de mayor demanda a nivel mundial es el cobre debido principalmente a que es uno de los mejores conductores eléctricos, únicamente superado por la plata⁵, además de poseer gran ductilidad y maleabilidad. Estas propiedades lo convierten en el precursor de una gran cantidad de componentes eléctricos y electrónicos. Junto con esto, existen estudios que indican que éste metal en particular posee un potencial antibacteriano, antimicrobiano, sanitizante y desinfectante⁶, lo que aumenta considerablemente su plusvalía y usos que se le puede dar al cobre. En su carácter iónico se encuentra disponible en mariscos, legumbres, vísceras, nueces, entre otros, además del agua potable. Los desequilibrios de cobre en el organismo ocasionan una enfermedad hepática conocida como *enfermedad de Wilson*⁷.

Existen también, metales con características magnéticas, como el níquel, que han demostrado potenciales usos en catálisis, bien formando complejos⁸ o en su estado metálico en forma de nanopartículas^{9,10}. También, en forma de nanopartículas, el níquel ha sido usado eficazmente, recubierto de material biocompatible (debido a su toxicidad para el ser humano y para evitar aglomeraciones del material nanoparticulado), en aplicaciones biológicas tales como resonancia magnética de imagen y separación de moléculas a nivel celular¹¹ mostrando excelentes resultados. Además, desde décadas se han fabricado materiales como almacenadores magnéticos de información a partir de éste metal¹² elevando los estudios hasta hoy, donde hay investigaciones que evalúan el comportamiento de este tipo de materiales para incluso, el almacenamiento de energía¹³.

Se vuelve interesante entonces elaborar algún tipo de material metálico, incluso en escalas pequeñas, que posea una o varias de estas llamativas propiedades.

1.2. Magnetismo

Una característica interesante y altamente estudiada en los últimos años, presente en varios metales, es el magnetismo, el cual puede definirse como una fuerza de atracción o repulsión provocada por el movimiento de partículas cargadas eléctricamente¹⁴, como los electrones. Los electrones poseen una cantidad de movimiento angular orbital y de espín, además de carga eléctrica, por lo que se puede considerar como una carga en movimiento. Esta carga en movimiento es capaz de generar un pequeño campo magnético¹⁵.

La distribución electrónica de los átomos determina el carácter magnético de un material. En muchos átomos, los electrones se encuentran pareados en el mismo nivel de energía de acuerdo al principio de exclusión de Pauli; este indica que cada par de electrones posee momentos angulares individuales en sentidos opuestos, por lo que los campos magnéticos se cancelan entre sí, llamándose ese fenómeno *diamagnetismo*. Para el caso contrario, donde se puede encontrar electrones no pareados en la estructura electrónica del átomo, como es el caso de los metales de transición, existe un campo magnético neto resultante para todo el átomo, recibiendo el nombre de material *paramagnético*. Si un material de estas características es expuesto a un campo magnético externo, los campos magnéticos propios de cada átomo del material se van a alinear a favor del campo, sin embargo debido a las vibraciones térmicas provocadas por el ambiente, este alineamiento no se lleva a cabo completamente, por lo que un paramagneto es débilmente atraído por un imán. Es así como a partir del paramagnetismo, se dan a lugar a otros fenómenos del tipo cooperativos, de mayor complejidad, que dependan de las orientaciones de estos momentos magnéticos, como el *ferromagnetismo* y el *antiferromagnetismo*^{15,16}.

1.2.1. Ferromagnetismo

Se puede definir una sustancia como ferromagnética si, además de poseer un momento magnético neto, presenta regiones donde grupos de átomos poseen momentos magnéticos propios en la misma dirección y sentido, aunque pudiendo diferir en magnitud. Estas regiones son llamadas *dominios magnéticos*.

Cuando un campo magnético externo es aplicado a un ferromagneto, las magnitudes de los momentos magnéticos que se encuentran naturalmente a favor del campo, comienzan a aumentar mientras aquellos que no lo estaban disminuyen y cuando estos tienden a cero, el resto de los dominios se alinean perfectamente en la dirección y sentido del campo aplicado. Cuando esta alineación se completa no es posible seguir magnetizando el material alcanzando un punto de saturación, sin importar cuan fuerte sea el campo externo. Al quitar este campo externo, la muestra aún posee parte de la magnetización; este fenómeno recibe el nombre de histéresis^{15,17}.

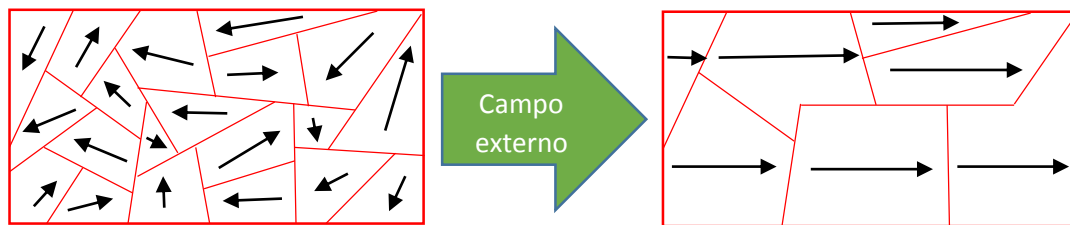


Figura 6. Esquema de dominios magnéticos de un material ferromagnético sometido a un campo magnético aplicado.

Característico de un ferromagneto es un punto dependiente de la temperatura en el cual la susceptibilidad magnética diverge; esta temperatura se conoce como la *temperatura de Curie* (T_C). A temperaturas por debajo de T_C , se produce la magnetización espontánea del material, mientras que a temperaturas sobre T_C la sustancia tiende a comportamiento paramagnético. La Tabla 1 muestra la

temperatura de Curie para varios ferromagnetos¹⁸. En ella se observa que el níquel a temperatura ambiente posee características ferromagnéticas.

Tabla 1. Temperaturas de Curie para algunos ferromagnetos típicos.

Material	T_c (K)
Fe	1043
Co	1403
Ni	631
Gd	293
GdNi ₂	79
SmCo ₃	993
Nd ₂ Fe ₁₄ B	585

1.2.2. Antiferromagnetismo

A diferencia de aquellos materiales con características ferromagnéticas, los antiferromagnetos no presentan magnetización espontánea en ningún rango temperatura, debido a que bajo la temperatura de divergencia de la susceptibilidad magnética (*temperatura de Néel* T_N) los momentos magnéticos de los dominios del material se ordenan de manera antiparalela (Figura 7). A temperaturas mayores a T_N estos materiales, al igual que los ferromagnéticos, adoptan comportamientos paramagnéticos¹⁸.

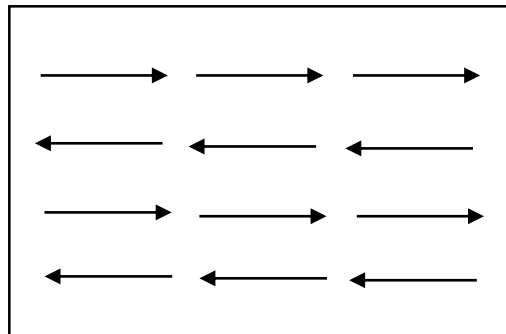


Figura 7. Ordenamiento de los momentos magnéticos de un material bajo la temperatura de Néel.

1.3. Materiales micro y nanoestructurados

El avance en la ciencia y la tecnología, el desarrollo de herramientas avanzadas que alcanzan escalas microelectrónicas, y el deseo de atractivos sistemas a **micro** y **nanoescala** para su uso diario han vuelto a los materiales micro y nanoestructurados lucrativos, en el ámbito investigativo, para una nueva generación de científicos. Hay un consenso común entre los científicos acerca de las dimensiones físicas de los nanomateriales. Si un sistema posee al menos **una** de sus dimensiones **menor a 100 nm** se encuentra bajo el pabellón del nanomundo, siendo similares las condiciones para la microescala.

La actual generación científica está atraída hacia los materiales micro y nanoestructurados debido a la tendencia de miniaturización de la tecnología y el comportamiento de la materia en estas escalas. A micro y nanoescala, la mayor parte de los materiales y dispositivos cambian sus propiedades físicas y funcionales, por ejemplo, la relación superficie-volumen, el efecto túnel y propiedades catalíticas aumentan significativamente al disminuir el tamaño¹⁹.

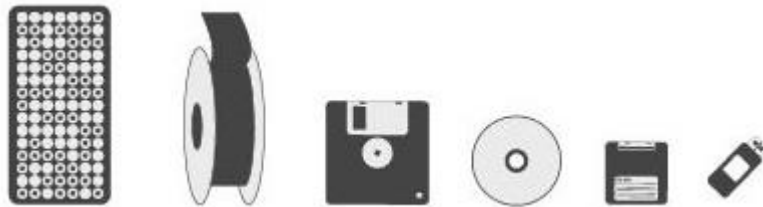






Figura 8. Evolución del almacenamiento informático de datos.

Los materiales nanoestructurados se definen en base a su dimensionalidad; las estructuras más comunes se clasifican como cerodimensionales (*0D*), unidimensionales (*1D*), bidimensionales (*2D*) y tridimensionales (*3D*) dependiendo de las condiciones de los procesos de fabricación. Los sistemas *0D*, *1D* y *2D* poseen 3, 2 y 1 dimensión bajo los 100 nm respectivamente, mientras que en el caso de las nanoestructuras del tipo *3D*, una de las tres dimensiones de la estructura básica que componga un material a macroescala

posee longitudes menores a 100 nm. Los ejemplos más comunes para este último tipo de sistema son los *nanocompositos* y los puntos cuánticos en alguna matriz macroscópica^{19,20}.

Tabla 2. Definición, esquema, proceso de fabricación y algunos ejemplos de nanomateriales en base a su dimensionalidad.

nD	Esquema	Proceso de fabricación	Ejemplos	Observaciones
0D		Químico	Puntos cuánticos Y nanopartículas	Tres dimensiones < 100 nm
1D		Químico y de vapor	Nanobarras, agujas tubos	Dos dimensiones < 100 nm
2D		Químico y de vapor	Películas delgadas	Una dimensión < 100 nm
3D		Compositos Nanoestructurados	Nanopilares y puntos en una matriz macroscópica	Una dimensión de unidad estructural < 100 nm

1.3.1. Otras clasificaciones de los materiales nanoestructurados

Además de recibir clasificaciones según su dimensionalidad, los materiales a escala nanométrica se pueden clasificar de acuerdo a su composición química y origen.

1.3.1.1. Nanomateriales según su composición química

En base a su composición química, se subtienden varias categorías de materiales nanoestructurados²⁰:

- Basados en metales son aquellos compuestos mayoritariamente por uno o más metales (nanopartículas de plata, oro y cobre).

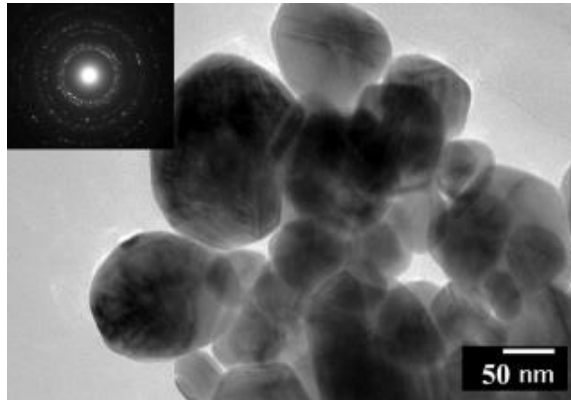


Figura 9. Imagen TEM de nanopartículas de plata obtenidas por Wallar y col.²¹ a partir de la reducción de AgNO_3 .

- Basados en óxidos metálicos, compuestos por algún metal y oxígeno, como la sílica o la alúmina.
- Basados en carbono, nanomateriales que consisten en las diferentes formas del carbono, incluyendo los nanotubos, nanodiscos y nanoconos, fullerenos, grafeno y nanoesferas.

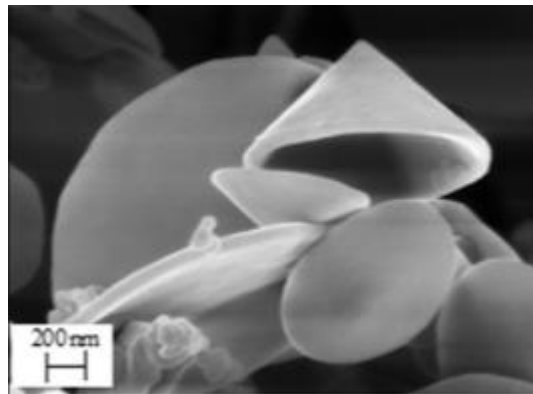


Figura 10. Imagen SEM de nanodiscos y nanoconos de carbono obtenidos por Ahmad y col.²².

- Dendrímeros, que son materiales macromoleculares altamente ramificados con dimensiones en la nanoescala. La superficie de los dendrímeros poseen numerosas cadenas que pueden ser modificadas con el fin de obtener funciones específicas.

- Los puntos cuánticos y nanocristales, ampliamente utilizados en imagenología biomédica. Muestran interesantes y complejas propiedades ópticas.
- Nanocompositos, los cuales pueden ser descritos como materiales donde al menos una de sus fases posee al menos una dimensión en la escala nanométrica. Sus propiedades se encuentran en función de sus fases constituyentes, sus proporciones relativas, la geometría de la fase dispersada, como también su forma, tamaño, distribución y orientación.

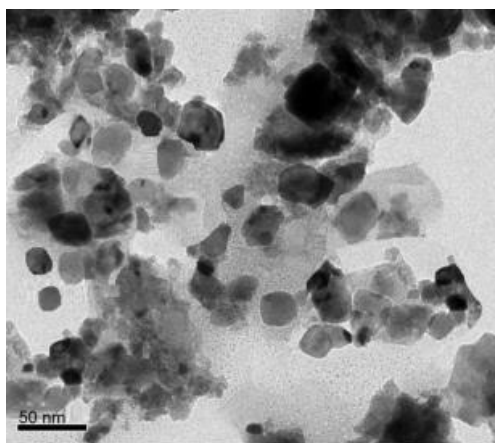


Figura 11. Imagen TEM de un compuesto de NPs de PbS dispersadas sobre una matriz de óxido de grafeno reducido (rGO) obtenido por Azimi y col²³.

1.3.1.2. Nanomateriales según su origen

De acuerdo a esta clasificación, los nanomateriales pueden diferenciarse según su origen: natural o antropológico.

Fuentes naturales de nanomateriales incluyen, por ejemplo, las erupciones volcánicas, rompimiento de olas oceánicas, incendios forestales, tormentas de arena e incluso la formación natural de algunos suelos (algunas formas de arcilla están compuestas de nanoplatos). Además, es posible encontrar materiales nanoestructurados en organismos vivos, como es el caso de la magnetita biogénica, estructura cristalina ferromagnética asociada a la magnetorecepción en algunos animales; o la ferritina, una proteína almacenadora de hierro. Incluso, recientemente, fulerenos han sido detectados en el espacio.

Análogamente, los nanomateriales sintetizados por el ser humano pueden clasificarse como procesados directa e indirectamente, conteniendo la primera clasificación a todos aquellos que tienen un estudio previo de las propiedades de los materiales de partida y/o de las propiedades del material en vía de desarrollo, mientras que los procesados indirectamente son un producto secundario no esperado de un procedimiento sintético ajeno o no a la elaboración de materiales a nanoescala. Ejemplos de esto último se dan en los motores de combustión, plantas de energía, procesamientos de alimentos, entre otros²⁴.

1.4. Matrices poliméricas orgánicas

Como fue señalado anteriormente, existe una clasificación del material nanoestructurado que comprende una nanofase y otro material con dimensiones diferentes a la escala nanométrica utilizado como soporte. Es así como los materiales poliméricos juegan un rol de importancia en la síntesis y fabricación de nanomateriales, por sus distintas propiedades, métodos sintéticos, costos y aplicaciones.

Los polímeros corresponden a macromoléculas compuestas por una unión sucesiva de moléculas más pequeñas llamadas monómeros. Estas uniones se llevan a cabo mediante el proceso de polimerización, el cual se puede realizar mediante dos vías:

- Polimerización por condensación: proceso en el cual distintos monómeros reaccionan entre sí dando paso a la formación de dímeros, los que reaccionan con otros dímeros obteniendo finalmente la macromolécula polimérica. Este desarrollo se caracteriza por ser endotérmico y de lento crecimiento molecular, en el cual se producen subproductos de bajo peso molecular.

- Polimerización por adición: formación de cadenas a través de la incorporación de monómeros activados. Comienza con un radical de carácter catiónico o aniónico, el cual siendo catalizado por otra especie, se va repitiendo hasta formar un polímero cuya masa molar es un múltiplo exacto de la masa molar del monómero. En el caso de que el polímero esté compuesto por un único monómero se define como homopolímero, mientras que en el caso contrario, cuando está constituido por dos o más monómeros distintos, se denomina heteropolímero²⁵.

Se vuelve llamativo entonces desarrollar sistemas que se compongan de materiales metálicos nanoestructurados incorporados sobre estas matrices poliméricas, con el fin de sintetizar nuevos materiales con atrayentes características obtenidas a partir de la sinergia del componente metálico y la matriz que lo soporta. Existen trabajos reportados de este tipo, como el de Ananth y col.²⁶, en el cual nanopartículas de óxidos de cobre son dispersadas sobre polietilenglicol (PEG) para luego evaluar la actividad antibacteriana de estos compositos, obteniéndose resultados positivos. Otros trabajos como el de Castillo y col.²⁷ evalúa el comportamiento catalítico de nanocompositos de níquel, polietileno (PE) y quitosano (Q) en una reacción de transferencia de hidrógeno, mostrando aumento en los porcentajes de conversión e incluso mejoras en la selectividad con respecto a otros catalizadores ofrecidos.

Las matrices anteriormente mencionadas (PE y Q) se han vuelto interesantes debido a sus diferentes tipos de propiedades. El polietileno es un plástico económicamente viable, ampliamente utilizado en pruebas de biocompatibilidad²⁸ debido a su comportamiento químico inerte y su fácil fabricación. Trabajos como el de Osorio²⁹ y Tamayo y col.³⁰ evalúan la actividad antibacteriana de nanocompositos de cobre donde utilizan como matriz este material polimérico.

El quitosano, correspondiente a un polisacárido lineal de la D-glucosamina, ha presentado actividad antibacteriana³⁰ y ha sido aplicado en estudios de

transporte y administración de fármacos^{31,32} debido a su baja toxicidad³³ y biocompatibilidad³⁴. El uso de compositos de cobre y quitosano para acelerar la curación de heridas en ratas³⁵, es un ejemplo de ello.

Teniendo como base los antecedentes expuestos, en este trabajo de investigación se consideró interesante evaluar la capacidad de incorporar fases metálicas de níquel y cobre sobre matrices poliméricas de polietileno y quitosano, con el fin de obtener compositos bimetálicos que fueron caracterizados magnética, estructural y morfológicamente.

1.5. Hipótesis

Considerando las características magnéticas y antibacterianas de níquel y cobre respectivamente, lo cual los hace interesantes en la química de materiales, este trabajo de unidad de investigación se sustenta en que es posible obtener compositos bimetálicos que presenten una sinergia de sus propiedades como producto de las características morfológicas, de tamaño, y dispersión de las fases metálicas, así como también por la interacción de estas con las diferentes matrices orgánicas usadas en la síntesis de los compositos.

1.6. Objetivos generales

Sintetizar y caracterizar estructural y morfológicamente compositos bimetálicos de polietileno y quitosano, además de evaluar los efectos de las propiedades de tamaño, morfología y dispersión sobre el comportamiento magnético de los compositos.

1.7. Objetivos específicos

- Sintetizar composites bimetálicos de cobre y níquel por tres diferentes vías sintéticas.
- Identificar la composición y estructura de las fases metálicas en los composites sintetizados.
- Caracterizar la morfología, tamaño y dispersión del material metálico en los composites obtenidos.
- Evaluar el comportamiento magnético de los composites.

CAPÍTULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. Procedimiento experimental

La obtención de las fases metálicas se llevó a cabo mediante la síntesis solvotermal. Este método consiste en un sistema cerrado donde el medio de reacción es un solvente o una mezcla de solventes distintos al agua, el cual se lleva a temperaturas sobre el punto de ebullición, elevando la presión al interior del sistema a valores mayores que la presión atmosférica. Paredes-García³⁶ reporta la síntesis de sistemas metálicos similares (NPs de Ni⁰) bajo esta misma ruta sintética, obteniendo así un material metálico micro y nanoparticulado estable a la oxidación. Sin embargo, este trabajo no evalúa la dispersión del metal sobre ningún tipo de matriz.

La síntesis de los sistemas monometálicos se realizó en un vaso de teflón de 23 mL, en el cual se depositan 2 mmol de la sal de Ni(II) o Cu(II), según corresponda, junto a 1 mmol de L-serina y 10 mL de N,N-dimetilformamida (DMF). Este sistema se introduce en una camisa de acero inoxidable para luego ser sometido a un programa de calentamiento y enfriamiento progresivo en una estufa de aire forzado durante 72 horas. La Tabla 3, resume los reactivos y cantidades utilizadas en estas síntesis mientras que la Figura 12, esquematiza el método solvotermal de trabajo.

Tabla 3. Resumen de síntesis para las fases monometálicas.

Ni		Cu	
Reactivo	Cantidad	Reactivo	Cantidad
Ni(Ac) ₂ · 4H ₂ O	2 mmol	Cu(Ac) ₂ · H ₂ O	2 mmol
L-ser	1 mmol	L-ser	1 mmol
DMF	10 mL	DMF	10 mL



Figura 12. Esquema del método de síntesis solvotermal de NPs.

La síntesis de las fases bimetálicas se realiza de la misma manera, sin embargo, en este caso se utilizan sales de ambos metales, cantidades que se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4. Resumen de síntesis para las fases bimetálicas.

NiCu (1:1)		NiCu (2:3)	
Reactivo	Cantidad	Reactivo	Cantidad
Ni(Ac) ₂ · 4H ₂ O	2 mmol	Ni(Ac) ₂ · 4H ₂ O	1,33 mmol
Cu(Ac) ₂ · H ₂ O	2 mmol	Cu(Ac) ₂ · H ₂ O	2 mmol
L-ser	1 mmol	L-ser	1 mmol
DMF	10 mL	DMF	10 mL

Luego de la obtención del material metálico, se procedió a incorporar la mezcla metálica sobre las matrices orgánicas, utilizando siempre sólo una de ellas en una cantidad constante de 15 miligramos. Para este proceso se usaron tres métodos distintos, los cuales se detallan a continuación, señalando también la nomenclatura utilizada para indicarlos a lo largo de este trabajo:

- **Método de reducción *in situ* (S1):** sistema análogo al descrito para la síntesis de NPs metálicas, al cual se agrega la matriz correspondiente (PE o Q).
- **Método de incorporación de NPs en matriz por vía solvotermal o síntesis solvotermal en dos pasos (S2):** consiste en utilizar las NPs ya obtenidas junto a una matriz por el método solvotermal.
- **Método de incorporación sonoquímica (So):** similar al método anterior, pero el procedimiento es realizado utilizando una fuente de ultrasonido en presencia de DMF como único solvente.

Con el fin de conseguir una mejor dispersión y una menor aglomeración del material metálico sobre las matrices poliméricas, se procedió a disminuir las masas de los precursores a razones de 1/4, 1/8, 1/16 y 1/32, pero manteniendo la relación molar entre ellos. La Figura 13 representa de manera gráfica el efecto esperado con la disminución del material metálico de partida.

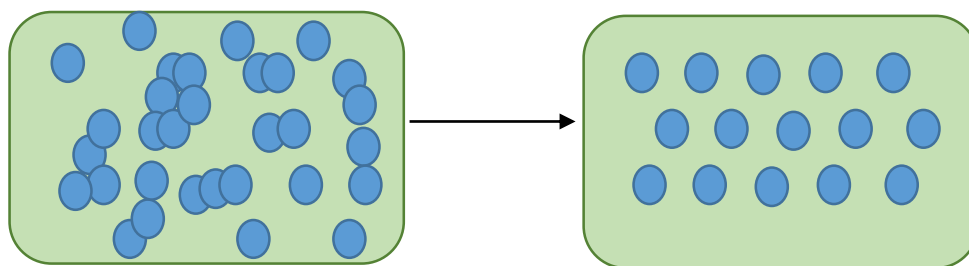


Figura 13. Esquema del efecto esperado para la dispersión de la NPs con la disminución de las masas de los precursores metálicos.

La disminución de masas fue aplicada a los sistemas bimetálicos, dejando fuera a las fracciones más bajas (1/16 y 1/32) para los sistemas (S2) y (So) debido al error asociado a la medición de masas tan pequeñas, como lo es en estos casos.

Luego entonces, los nuevos subsistemas o compositos se pueden resumir según su método de obtención, relación metálica y matriz a través de las Tablas 5, 6 y 7.

Tabla 5. Resumen de compositos para los sistemas bimetálicos por el método de reducción *in situ* o solvotermal en una etapa.

Compositos obtenidos por incorporación solvotermal en un paso (S1)			
Sistemas de NiCu (1:1)		Sistemas de NiCu (2:3)	
NiCu(1:1)@PE	NiCu@Q	NiCu(2:3)@PE	NiCu(2:3)@Q
NiCu(1:1)@PE 1/4	NiCu(1:1)@Q 1/4	NiCu(2:3)@PE 1/4	NiCu(2:3)@Q 1/4
NiCu(1:1)@PE 1/8	NiCu(1:1)@Q 1/8	NiCu(2:3)@PE 1/8	NiCu(2:3)@Q 1/8
NiCu(1:1)@PE 1/16	NiCu(1:1)@Q 1/16	NiCu(2:3)@PE 1/16	NiCu(2:3)@Q 1/16
NiCu(1:1)@PE 1/32	NiCu(1:1)@Q 1/32	NiCu(2:3)@PE 1/32	NiCu(2:3)@Q 1/32

Tabla 6. Resumen de compositos para los sistemas bimetálicos por el método de incorporación solvotermal en dos pasos.

Compositos obtenidos por incorporación solvotermal en dos pasos (S2)			
Sistemas de NiCu (1:1)		Sistemas de NiCu (2:3)	
NiCu(1:1)@PE	NiCu(1:1)@Q	NiCu(2:3)@PE	NiCu(2:3)@Q
1/4	1/4	1/4	1/4
NiCu(1:1)@PE 1/8	NiCu (1:1)@Q 1/8	NiCu(2:3)@PE 1/8	NiCu(2:3)@Q 1/8

Tabla 7. Resumen de compositos para los sistemas bimetálicos por el método de incorporación sonoquímica.

Compositos obtenidos por incorporación sonoquímica (So)			
Sistemas de NiCu (1:1)		Sistemas de NiCu (2:3)	
NiCu(1:1)@PE 1/4	NiCu(1:1)@Q 1/4	NiCu(2:3)@PE 1/4	NiCu(2:3)@Q 1/4
NiCu(1:1)@PE 1/8	NiCu(1:1)@Q 1/8	NiCu(2:3)@PE 1/8	NiCu(2:3)@Q 1/8

Un resumen de todos estos procesos puede ser entendido mediante el siguiente esquema (Figura 14).

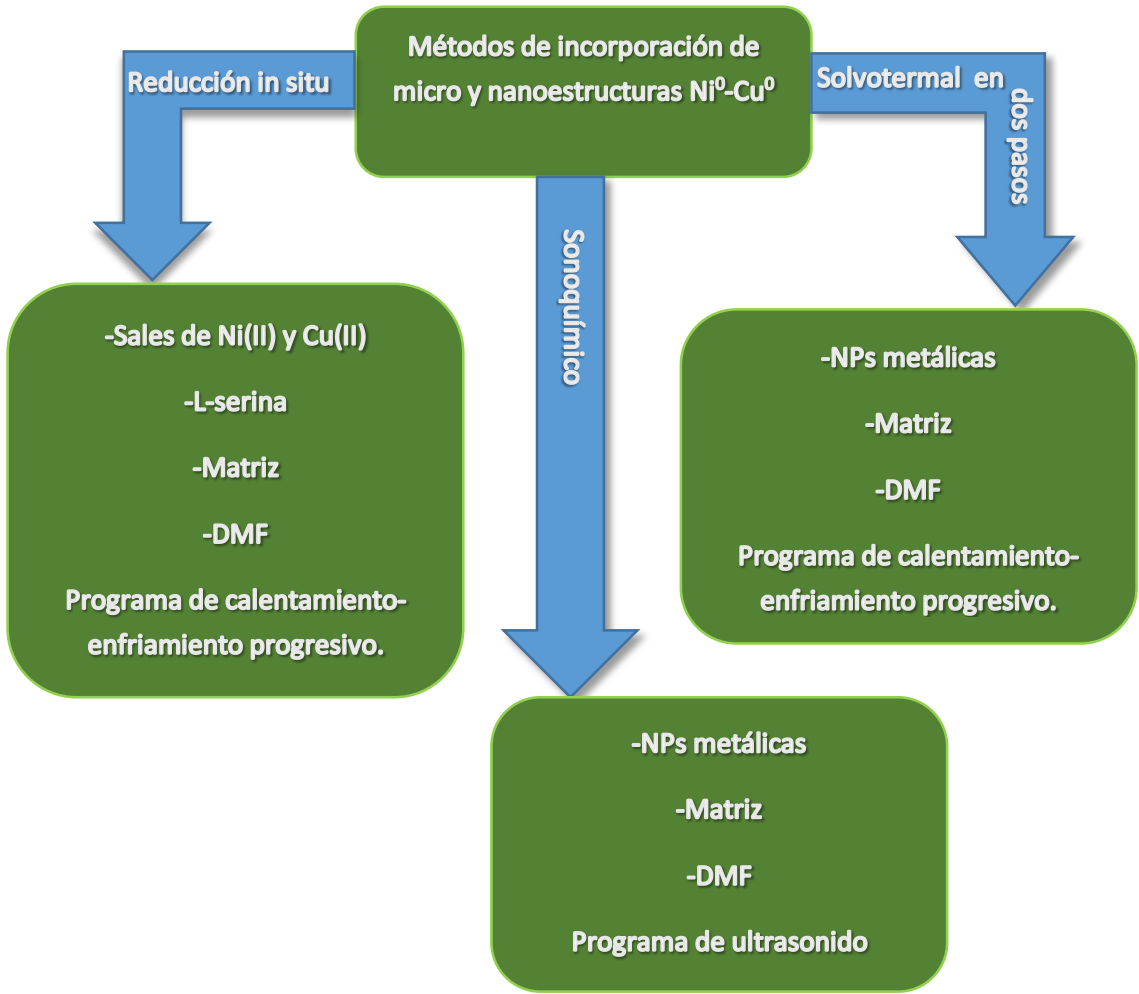


Figura 14. Esquema de resumen general de trabajo.

2.2. Técnicas de caracterización

Todos los composites fueron analizados en un equipo de difracción de rayos-X para muestras policristalinas (PXRD) Bruker, modelo Advance D8, y por un microscopio electrónico de barrido (SEM) acoplado a un detector de energía dispersiva de rayos-X (EDX) Tescan, modelo Vega3. Además, se midieron las propiedades magnéticas a un grupo de composites en un equipo medición de propiedades físicas (Physical Properties Measurement System PPMS) Quantum Desing, modelo Dynacool.

2.2.1. Difracción de rayos-X para muestras policristalinas (P-XRD)

La difracción de rayos-X para muestras de polvo es una técnica no-destruktiva ampliamente utilizada para la caracterización de materiales policristalinos. El método ha sido tradicionalmente aplicado para la identificación de fases, análisis cuantitativos y determinación de imperfecciones en estructuras. Más recientemente, estas aplicaciones han sido extendidas a nuevas áreas, tales como a la determinación de estructuras cristalinas moderadamente complejas y la extracción de información de propiedades de microestructuras tridimensionales.

Varios tipos de materiales microcristalinos pueden ser caracterizados mediante la difracción de rayos-X para polvo, desde lo inorgánico, orgánico y compuestos farmacéuticos, hasta minerales, catalizadores, metales y cerámicos. Para la mayoría de las aplicaciones, la cantidad de información que puede ser extraída depende de la naturaleza y magnitud de las propiedades microestructurales de la muestra (como la cristalinidad, imperfecciones en la estructura, entre otros), la complejidad de la estructura cristalina y la calidad de los datos experimentales (desempeño del equipo, estadística, etc.).

Los patrones de difracción observados no son más que una distribución de las intensidades $I(2\theta)$. La medida más común usada para el ángulo de reflexión es la posición $2\theta_0$ de la intensidad máxima (I_0). Estos están relacionados con la distancia interplanar d entre los planos hkl (según los índices de Miller) y la longitud de onda λ según la ley de Bragg^{37,38}.

$$\lambda = 2d \sin(\theta)$$

Cuando los átomos son irradiados por los rayos-X, los electrones interactúan con la radiación sometándose a colisiones elásticas que los hacen oscilar. La nube electrónica actúa como una fuente secundaria que genera una radiación electromagnética coherente, con la misma longitud de onda de los rayos-X incidentes. La radiación emitida por los átomos genera entonces interferencias constructivas y destructivas. Las interferencias constructivas son aquellas de mayor intensidad y que se observan como señales o *peaks* en los patrones de difracción³⁸. Uno o más *peaks* en valores de 2θ definidos se hacen característicos para un material.

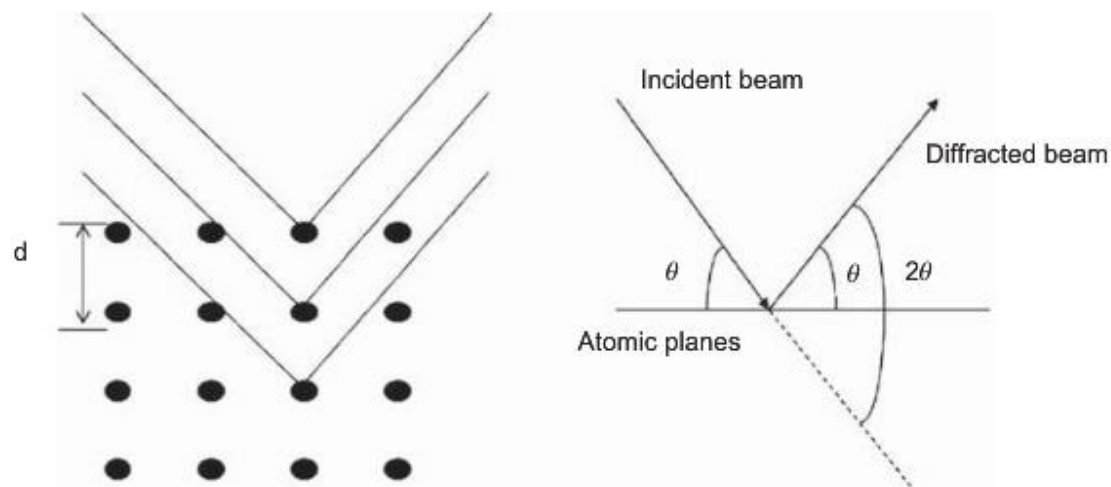


Figura 15. Esquema de difracción de rayos-X.

Experimentalmente, se pueden observar características en los patrones de difracción según la cristalinidad del material analizado. La figura 14 muestra

ejemplos de patrones de difracción para materiales amorfos (no cristalinos), semicristalinos y altamente cristalinos³⁸.

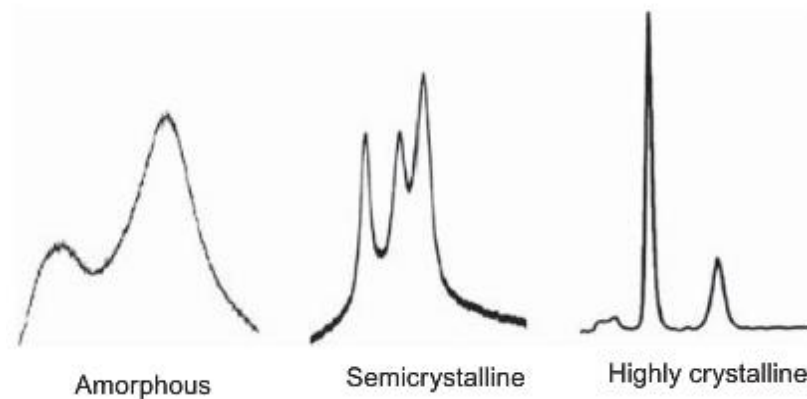


Figura 16. Patrones de difracción típicos para materiales (de izquierda a derecha) amorfos, semicristalinos y altamente cristalinos.

2.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Un microscopio electrónico de barrido (Scanning electron microscope: SEM) es un poderoso instrumento de magnificación que usa un haz de electrones para dar forma a una imagen de la superficie de un objeto. La imagen obtenida, se caracteriza por poseer una gran profundidad de campo, lo que le confiere al observador claridad y perspectiva. Como el método TEM (Transmission electron microscopy), la microscopía SEM utiliza un cañón de electrones en conjunto a un sistema de lentes condensadores que permiten enfocar el haz de electrones en la superficie del objeto de estudio.

Debido a que el movimiento de los electrones genera un campo magnético propio, es posible usar electromagnetos para controlar el camino del haz, como también placas cargadas eléctricamente. Todos estos campos electromagnéticos funcionan como lentes ajustables. En conjunto, este sistema produce un haz de electrones estrecho, factor importante para una buena microscopía, ya que el tamaño del área transversal de este haz, junto a la dispersión de electrones determinan el poder de resolución de la imagen.

Afortunadamente, las características de los electrones permiten que sean fácilmente direccionados por estos campos electromagnéticos, por lo que un haz SEM puede converger a un punto de alrededor de 5 nanómetros.

Fenómenos importantes ocurren cuando el haz de electrones es enfocado en la superficie del analito. En primer lugar, algunos de los electrones del haz son reflejados, o *retrodispersados*, según sea la especie en observación. También, los electrones bombardeados provocan que electrones secundarios sean expulsados desde la superficie del material, vale decir, estos electrones secundarios han adquirido la energía necesaria para abandonar los átomos de la especie. Ambos tipos de electrones emitidos pueden ser medidos como una señal y amplificados, siendo estas emisiones las usadas para dar cuenta del tipo de superficie del material.

La intensidad de la señal de retorno causada por los electrones reflejados y secundarios depende del ángulo con el cual el haz impacta las irregularidades de la superficie de la especie analizada. Una baja proporción de electrones son emitidos cuando el haz impacta la superficie en un ángulo de noventa grados, mientras que la emisión es más intensa cuando este haz incide con ángulos más agudos. Así, la micrografía SEM crea una imagen de la superficie producida por una disposición compuesta por un número de emisiones resultantes de cada punto en el que el haz incidió.

Mientras que el número de electrones emitidos varía según el ángulo de la superficie del material en estudio, la posición del detector también afecta la cantidad de electrones emitidos detectados. Si el haz está enfocado en un sector de más altura en la superficie, con una inclinación similar en todos los lados de la cúspide, la señal de retorno será idéntica desde todos estos sectores, sin embargo, serán más electrones detectados aquellos que provenga del lado que esté más cerca del detector, observándose en la imagen más cerca este lugar mientras que el opuesto podremos observar una sombra³⁹.

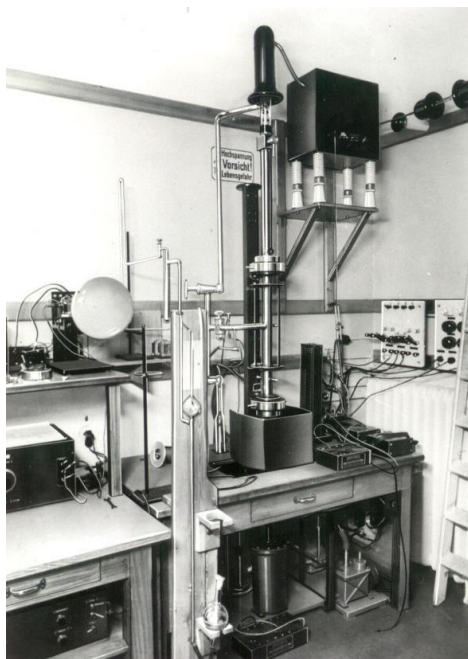


Figura 17. Primer equipo SEM de alta resolución de Alfred Von Ardenne³⁹.

2.2.3. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDXS)

Físicamente, la generación de rayos-X es frecuentemente un proceso secundario precedido de fenómenos como la ionización de un átomo. Hay, por lo tanto, un alto número de posibilidades de generación de rayos-X, dependiendo del medio de excitación, siendo ejemplos las partículas neutras o cargadas, tales como electrones e iones, también fotones de alta energía, que son en sí mismos rayos-X.

Es así como la ocurrencia de los rayos-X puede ser observada en todos los instrumentos del tipo electro-ópticos donde las muestras son bombardeadas con electrones de energía suficiente para ionizar la materia, como la microscopía SEM, siendo muy útil para el microanálisis la combinación de esta técnica en conjunto con la espectroscopía de rayos-X.

En función de la magnitud física en medición, se distinguen en general dos tipos de espectroscopía de rayos-X, aquella donde se detecta la longitud de onda

dispersiva (wavelength-dispersive X-ray spectroscopy WDXS) y aquella en la que se mide la energía dispersiva (Energy-dispersive X-ray spectroscopy EDXS)⁴⁰, siendo esta última la usada en este trabajo.

Este método se basa en ionización de los átomos luego de ser bombardeados por un haz de electrones, provocada por la transición de un electrón de la capa K en el vacío, luego de un instante el “agujero” generado puede ser llenado por un electrón de la capa L. Es certeramente probable que la energía liberada en este proceso proceda a una excitación de características de rayos-X, radiación K_{α} según la. Si un electrón de la capa M baja a la capa K, la emisión se denomina de rayos-X K_{β} (figura 18).

Para la ionización de la capa L, el espacio es llenado con los electrones de la capa M o N restantes, observándose emisiones L_{α} y L_{β} . Para átomos más pesados, electrones de las capas más externas pueden también ocupar estos espacios, aunque no todas las transiciones entre los niveles electrónicos intermedios están permitidas. Las transiciones físicamente permitidas están explicadas mediante las siguientes reglas de selección mecanocuánticas

$$1) \Delta n > 0; \text{tales como } L \rightarrow K; M \rightarrow K. \text{ No } L \rightarrow L \text{ o } K \rightarrow K$$

$$2) \Delta l = \pm 1 \text{ y } \Delta j = 0, \pm 1$$

Donde n es el número cuántico principal, l es el número cuántico azimutal o de momento angular, y j el momento angular total, combinación de los momentos angular orbital y de espín ($l + s$). Estas reglas también son llamadas reglas de selección de dipolo, útiles para predecir las transiciones posibles entre los niveles electrónicos, también correspondientes a las líneas de rayos-X⁴⁰. La figura 18 ilustra de mejor manera la idea de las transiciones electrónicas explicadas.

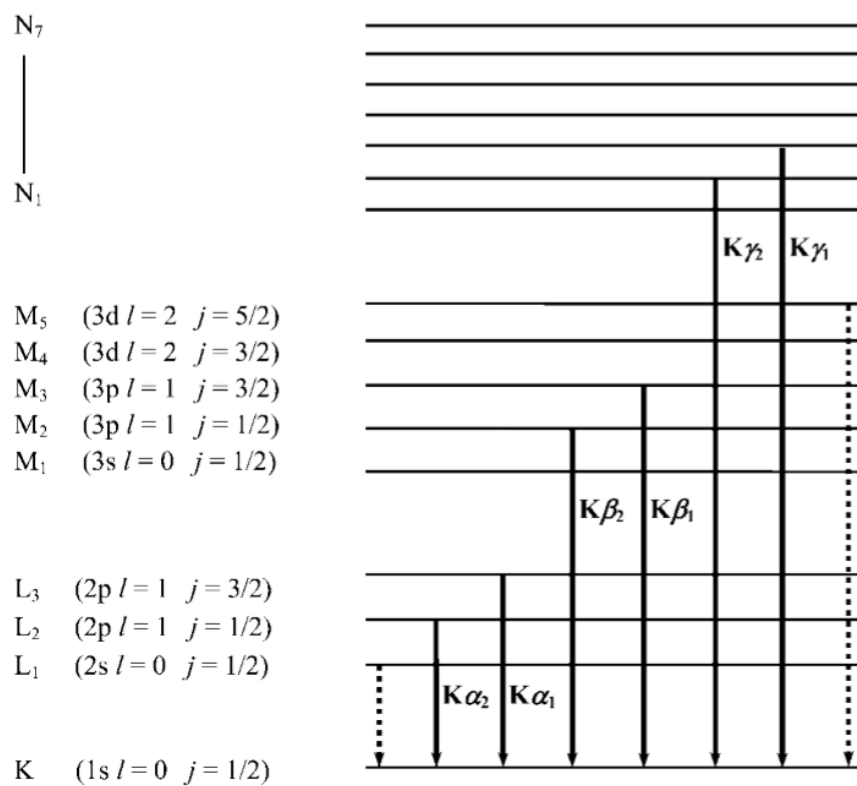


Figura 18. Esquema de las transiciones electrones permitidas hacia el nivel K luego de la ionización de un átomo. Las transiciones no permitidas se grafican en línea punteada.

De acuerdo al acoplamiento espín-órbita, los niveles de más alta energía están divididos, permitiendo procesos de transición adicionales. Así, para las radiaciones K_α, dos radiaciones individuales K_{α1} y K_{α2} pueden ser distinguidas atribuibles a las transiciones desde los subniveles de la capa L a la capa K, ya que siguen las reglas de selección⁴⁰.

La energía asociada a las transiciones mencionadas es directamente proporcional al número atómico de los elementos de acuerdo a lo expuesto por la ley de Moseley para la emisión de rayos-X

$$\sqrt{E} \propto (Z - 1)$$

Mediante esta relación, es posible identificar los elementos en la superficie de la especie observada que están siendo bombardeados por el haz de electrones⁴⁰,

por ejemplo, de un equipo de SEM o TEM, por lo que el uso de detectores EDXS está plenamente asociado al uso de equipos de microscopía electrónica.

El detector EDXS corresponde a un material semiconductor, generalmente compuesto de una aleación litio-silicio, dispuesto en una inclinación ortogonal con respecto al portamuestra del equipo de microscopía electrónica⁴⁰.

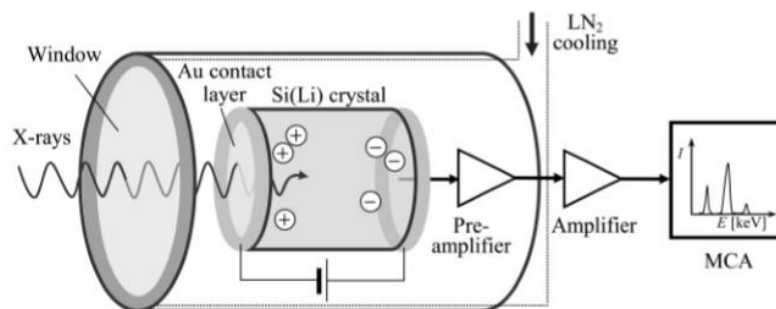


Figura 19. Representación gráfica de la detección de rayos-X para un detector EDXS

2.2.4. Medidas Magnéticas

Una forma de evaluar el comportamiento magnético de un material es mediante el registro de la magnetización en respuesta a un campo magnético aplicado, como también a una variación de temperatura¹⁸.

La *magnetización* (M) de un material ferromagnético responde de manera no lineal frente a la aplicación de un campo magnético externo (H). Al aplicar un campo externo y aumentar su intensidad, se puede observar que la magnetización se eleva hasta un punto máximo, el cual se mantiene sin importar qué tan intenso sea el campo aplicado. A este punto, en el cual ya todos los dominios del material se encuentran alineados a favor del campo H , se le conoce como *saturación magnética* (M_s).

Al retirar el campo magnético externo ($H=0$), los ferromagnetos son capaces de mantener una porción de la magnetización adquirida luego de ser sometidos a

este campo; este punto se denomina *magnetización remanente* o *remanencia* (M_r).

La magnitud del campo magnético necesario para eliminar la magnetización remanente ($M=0$) se conoce como *campo coercitivo* (H_c). Si nuevamente aplicamos un campo magnético, en sentido contrario, hasta alcanzar un nuevo punto de saturación, para después quitarlo y encontrar una magnetización remanente en el sentido opuesto y volver a aplicar un campo coercitivo para eliminar esta M_r y así nuevamente alcanzar la saturación magnética, completaremos un ciclo. Este ciclo se conoce como *ciclo de histéresis magnética* (Figura 20) y es característico de los ferromagnetos¹⁷.

Los ciclos de histéresis estrechos son propios de ferromagnetos blandos (fácilmente imanables y desimanables, usados como electroimanes e inductores), mientras que aquellos más anchos, de tendencia cuadrada, se caracterizan por representar a ferromagnetos duros (generalmente usados como imanes permanentes en motores eléctricos y generadores)¹⁷.

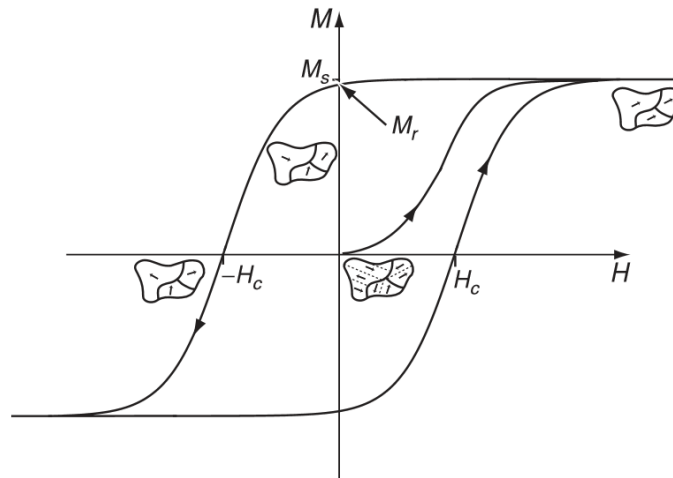


Figura 20. Gráfica de un ciclo de histéresis magnética.

Las medidas de *zero-field-cooling/field-cooling* (ZFC/FC) corresponden a una caracterización magnética en función de la temperatura. Consiste en enfriar un material en ausencia de cualquier interferencia magnética y medir la

magnetización de este (*ZFC*). Luego, la muestra es calentada hasta el mismo punto de partida de la medida anterior y vuelve a ser enfriado pero esta vez bajo la aplicación de un campo magnético constante (*FC*). Ambas medidas originan dos curvas, las cuales dan a entender la reversibilidad o irreversibilidad magnética de una muestra. La irreversibilidad, propia de materiales ferromagnéticos, puede identificarse al observar que las dos curvas no se superponen en todo el rango de temperatura, divergiendo en algún punto del gráfico. El punto de divergencia de ambas curvas se conoce como *temperatura de bloqueo* (T_B), la cual da cuenta de la orientación en un mismo sentido de los espines de un material paramagnético, adoptando así características ferromagnéticas⁴¹.

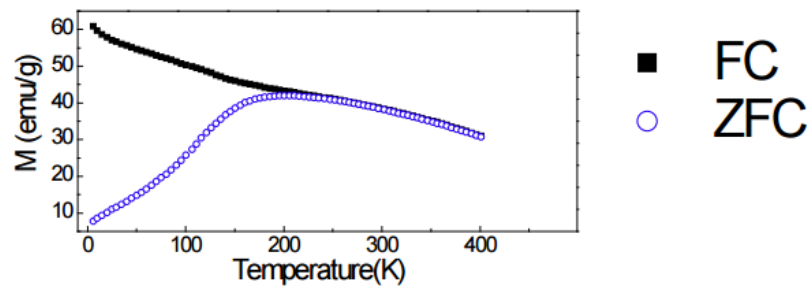


Figura 21. Gráfica de ZFC/FC para muestras de NPs de ferritas de manganeso sustituidas con Co-Zn obtenidas por el método de coprecipitación (Eltabey y col.)⁴².

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. Fases monometálicas y bimetálicas

La figura 22 muestra los patrones de difracción para las fases monometálicas.

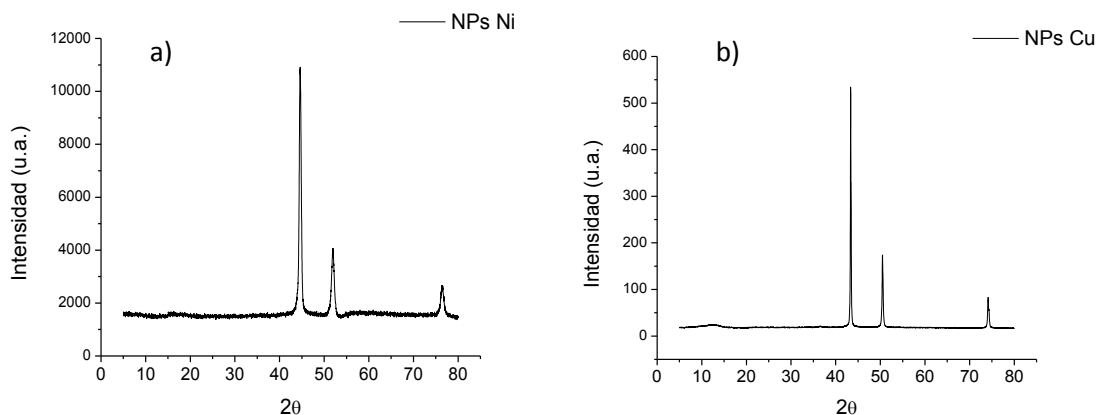


Figura 22. Patrones de difracción para a) NPs de Ni y b) NPs de Cu

En ellos se observa que las muestras son de alta cristalinidad, mostrándose 3 señales para cada uno. En el caso del níquel se ubican a posiciones de 2θ 44,63; 51,98 y 76,38. Para el difractograma de cobre se observan los máximos a valores de 2θ 43,37; 50,49 y 74,15.

Al ser la caracterización mediante difracción de rayos-X para muestras microcristalinas de carácter comparativo, es necesario contar con bases de datos de materiales ya caracterizados. Para este trabajo se utilizó la base de datos de la Universidad de Cambridge⁴³. Las Figuras 23 y 24 muestran los archivos correspondientes a los patrones de difracción para muestras de Ni^0 y Cu^0 de empaquetamiento *fcc* extraídas de esta base de datos, los cuales coinciden con los de las muestras medidas. Las señales observadas corresponderían a las características de los planos (111) (200) y (220) para ambos metales.

04-0850		Wavelength= 1.54056					*
Ni	2 θ	Int	h	k	l		
Nickel	44.507	100	1	1	1		
	51.846	42	2	0	0		
	76.370	21	2	2	0		
Nickel, syn	92.944	20	3	1	1		
	98.446	7	2	2	2		
Rad.: CuK α 1	λ : 1.5405	Filter: Ni	Beta	d-sp:			
Cut off:	Int.: Diffract.	I/Icor.:					
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 13 (1953)							
Sys.: Cubic	S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)						
a: 3.5238	b:	c:	A:	C:			
α :	β :	γ :	Z: 4	mp:			
Ref: Ibid.							
Dx: 8.911	Dm:	SS/FOM: F $_8$ = 87(.0115 , 8)					
Color: White							

Figura 23. Cuadro de la información entregada por la base de datos de JCPDS para una muestra de Ni número 04-0836.

04-0836		Wavelength= 1.54060					*
Cu	2 θ	Int	h	k	l		
Copper	43.298	100	1	1	1		
	50.434	46	2	0	0		
	74.133	20	2	2	0		
Copper, syn	89.934	17	3	1	1		
	95.143	5	2	2	2		
Rad.: CuK α 1	λ : 1.5405	Filter: Ni	Beta	d-sp:			
Cut off:	Int.: Diffract.	I/Icor.:					
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 15 (1953)							
Sys.: Cubic	S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)						
a: 3.6150	b:	c:	A:	C:			
α :	β :	γ :	Z: 4	mp: 1083			
Ref: Ibid.							
Dx: 8.935	Dm: 8.950	SS/FOM: F $_8$ = 89(.0112 , 8)					
Color: Red							

Figura 24. Cuadro de la información entregada por la base de datos de JCPDS para una muestra de Cu número 04-0850.

En cuanto a la relación de intensidades, la Tabla 8 resume los valores de este parámetro para cada plano hkl. Se observa alta coincidencia entre los datos experimentales y reportados en literatura.

Tabla 8. Resumen de valores de 2 θ e intensidades para los patrones PXRD de las fases monometálicas.

NPs Ni				NPs Cu			
hkl	2 θ	I (u.a.)	%	hkl	2 θ	I (u.a.)	%
111	44,63	10886	100	111	43,37	533	100
200	51,98	4064	37	200	50,49	173	33
220	76,38	2659	24	220	74,15	83	16

Para los sistemas bimetalicos se obtienen patrones similares (Figura 25). La Tabla 9, resume los *peaks* para los diferentes planos *hkl* de Ni⁰ y Cu⁰ *fcc* de los sistemas bimetalicos sintetizados.

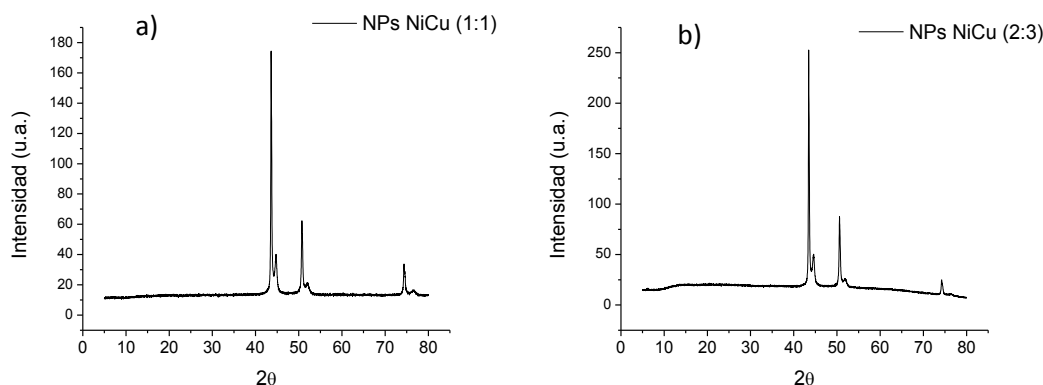


Figura 25. Patrón de difracción para a) NPs de NiCu (1:1) y b) NPs NiCu (2:3).

Tabla 9. Resumen de valores para los máximos en difractograma para las fases NiCu (1:1) y NiCu (2:3).

NPs NiCu (1:1)			NPs NiCu (2:3)		
Metal	Plano (hkl)	2θ	Metal	Plano (hkl)	2θ
Ni	111	44,46	Ni	111	44,57
	200	51,81		200	51,87
	220	76,30		220	76,56
Cu	111	43,34	Cu	111	43,42
	200	50,47		200	50,54
	220	74,14		220	74,19

A través de estos patrones de difracción, podemos apreciar que en las mezclas, las señales atribuibles al cobre poseen mayor intensidad que aquellas asignables al níquel, lo que señala que este último metal existe en menor abundancia. Además, en todas las fases se puede descartar la presencia de óxidos de níquel (NiO y Ni₂O₃) según los datos obtenidos por Zhang & col.⁴⁴ y Wu & col.⁴⁵ (figuras 26 y 27), además de óxidos de cobre (CuO y Cu₂O) en comparación con los

resultados obtenidos por Siddiqui & col.⁴⁶, Sahai & col.⁴⁷ y Badr & col.⁴⁸ (figuras 28, 29 y 30).

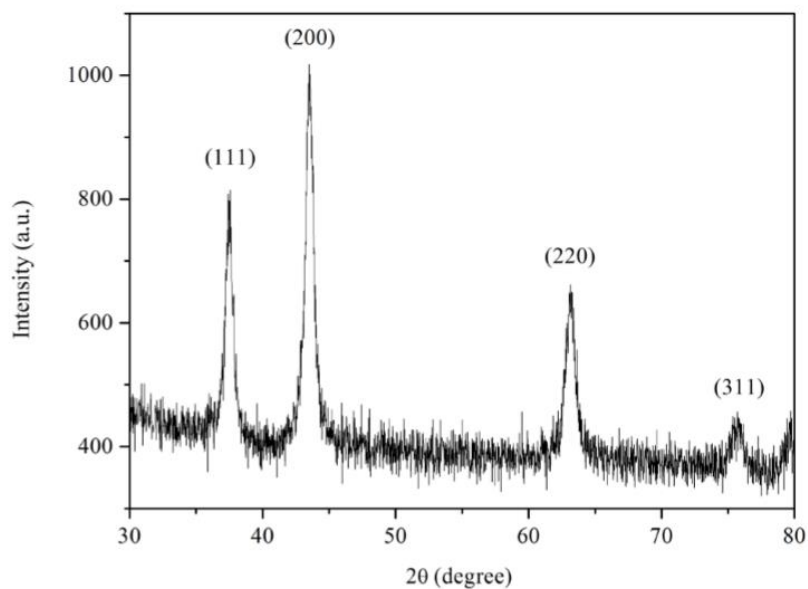


Figura 26. Patrón PXRD para una muestras de nanoláminas de NiO obtenidas por Zhang & col⁴⁴.

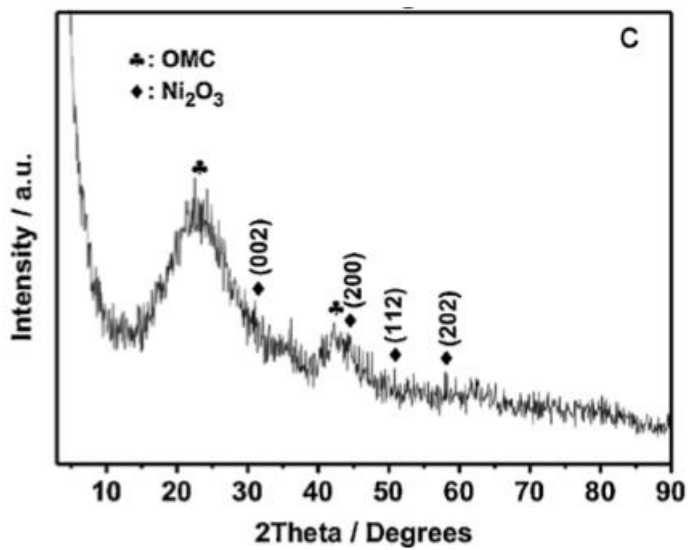


Figura 27. Difractograma de rayos-X para el nanocomposito de NPs de Ni₂O₃ soportadas en OMC obtenido por Wu & col⁴⁵.

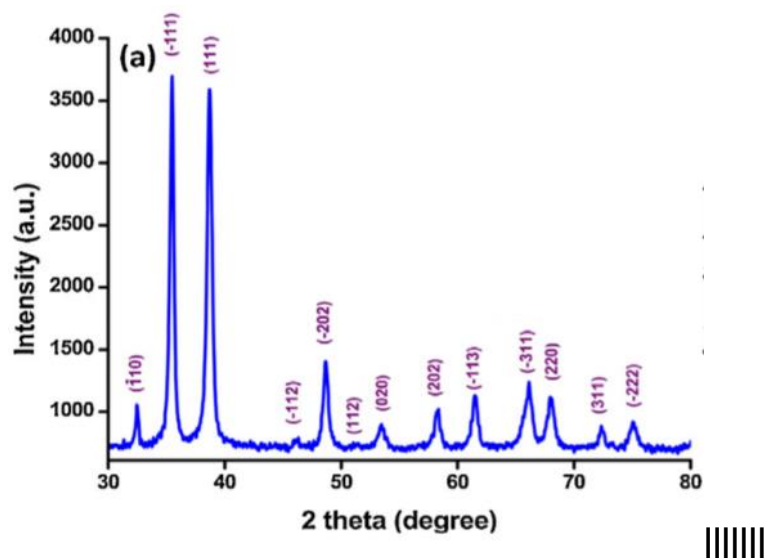


Figura 28. Patrón de difracción de NPs de CuO obtenidas por Siddiqui & col⁴⁶.

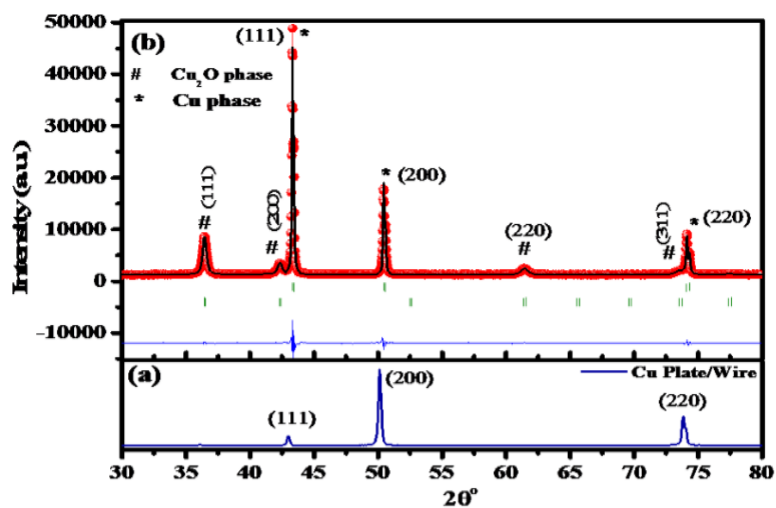


Figura 29. Patrón PXRD de NPs de Cu₂O y Cu⁰ obtenidas por Sahai & col⁴⁷.

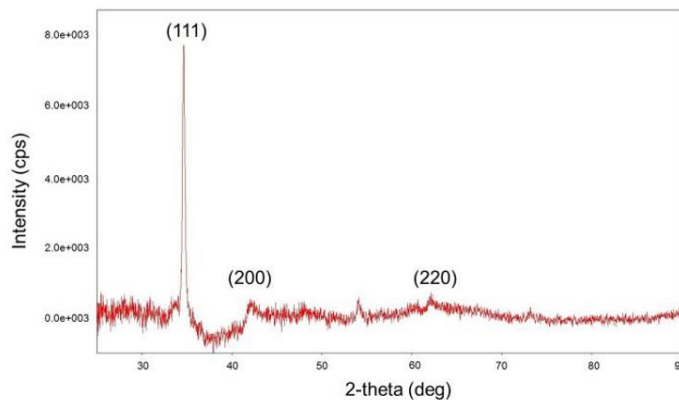


Figura 30. Difractograma de NPs de Cu₂O obtenidas por Badr & col⁴⁸.

Adicionalmente, a partir de los difractogramas de las fases metálicas aisladas, es posible estimar el tamaño del particulado que compone la muestra, utilizando parámetros del máximo de mayor intensidad, según la ecuación de Scherrer³⁸.

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos(\theta)}$$

Donde D corresponde al tamaño promedio estimado; K es una constante adimensional que varía entre 0,89 (valor más común) y 2, dependiendo de la forma del particulado; λ corresponde al valor de la longitud de onda utilizada en la difracción (en este caso en particular es 0,15406 nm); y θ es la posición en la que se presenta la señal analizada³⁸. A partir de esta ecuación, los tamaños estimados del particulado en las fases aisladas se resumen en la Tabla 10.

Tabla 10. Resumen del tamaño estimado promedio del particulado en las fases aisladas.

Muestra	Tamaño estimado (nm)
Ni	47
Cu	112
Ni en NiCu (1:1)	40
Cu en NiCu (2:3)	94
Ni en NiCu (2:3)	38
Cu en NiCu (2:3)	97

Estos datos confirman lo expuesto por Paredes-García & col.³⁶, quien indica que a través del método solvotermal, utilizado también en este trabajo, es posible obtener material nanoestructurado, lo cual concuerda con las imágenes SEM y TEM exhibidas para sus sistemas de NPs de Ni⁰. Además, estos valores permitirían estimar que el tamaño del particulado depositado sobre las matrices poliméricas se encontrarían rondando estos valores, incluso pudiendo ser más pequeños.

La Figura 31, muestra los espectros de energía dispersiva de rayos-X para las fases de Ni^0 , Cu^0 y mezclas $\text{Ni}^0\text{-Cu}^0$. Ellos confirman la presencia de los elementos en el material metálico, mostrando, al igual que los patrones de difracción, que existe cobre en mayor proporción que níquel. La Figura 32 presenta una micrografía y el mapeo elemental para cada mezcla NiCu. En las últimas se puede apreciar que se obtiene un particulado fino, donde se observa que ambos metales comparten la misma posición en gran parte de la superficie analizada.

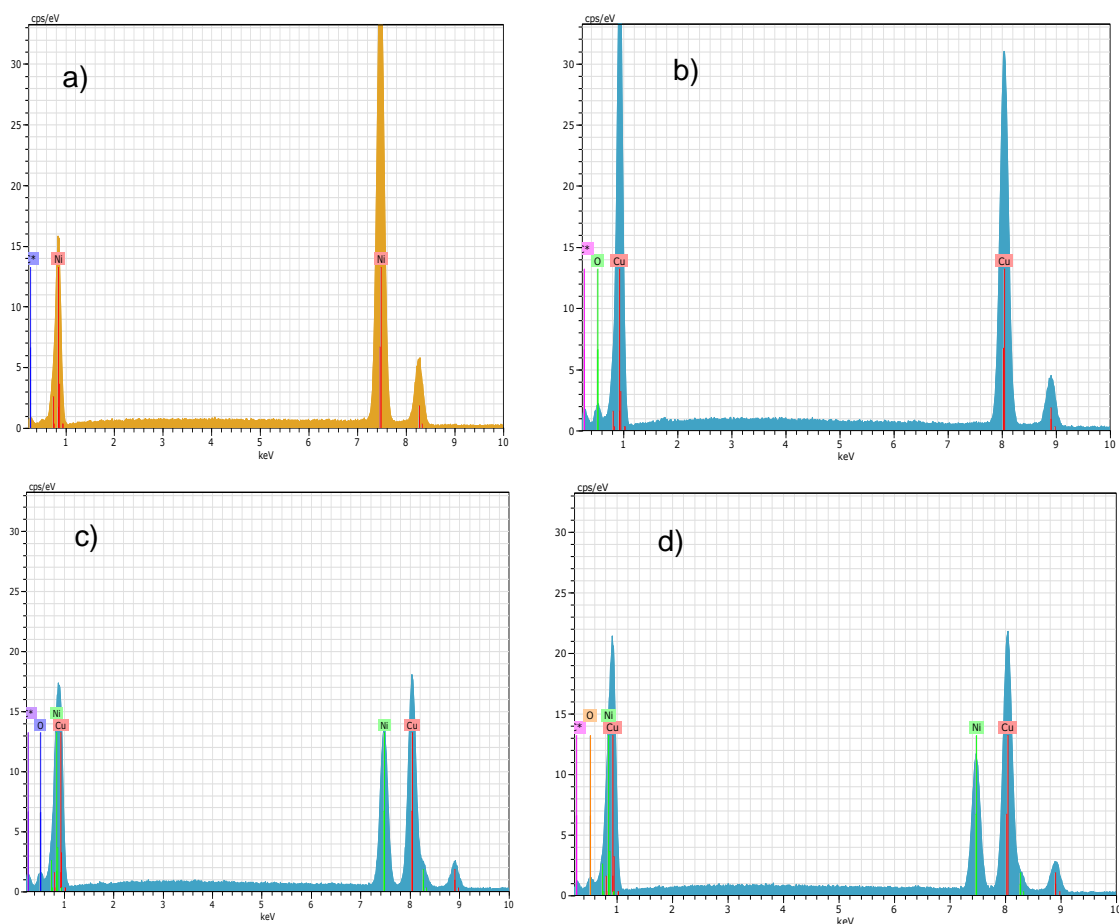


Figura 31. Espectros de energía dispersiva de rayos-X para a) NPs de Ni^0 ; b) NPs de Cu^0 ; c) NPs $\text{NiCu}(1:1)$ y d) NPs $\text{NiCu}(2:3)$.

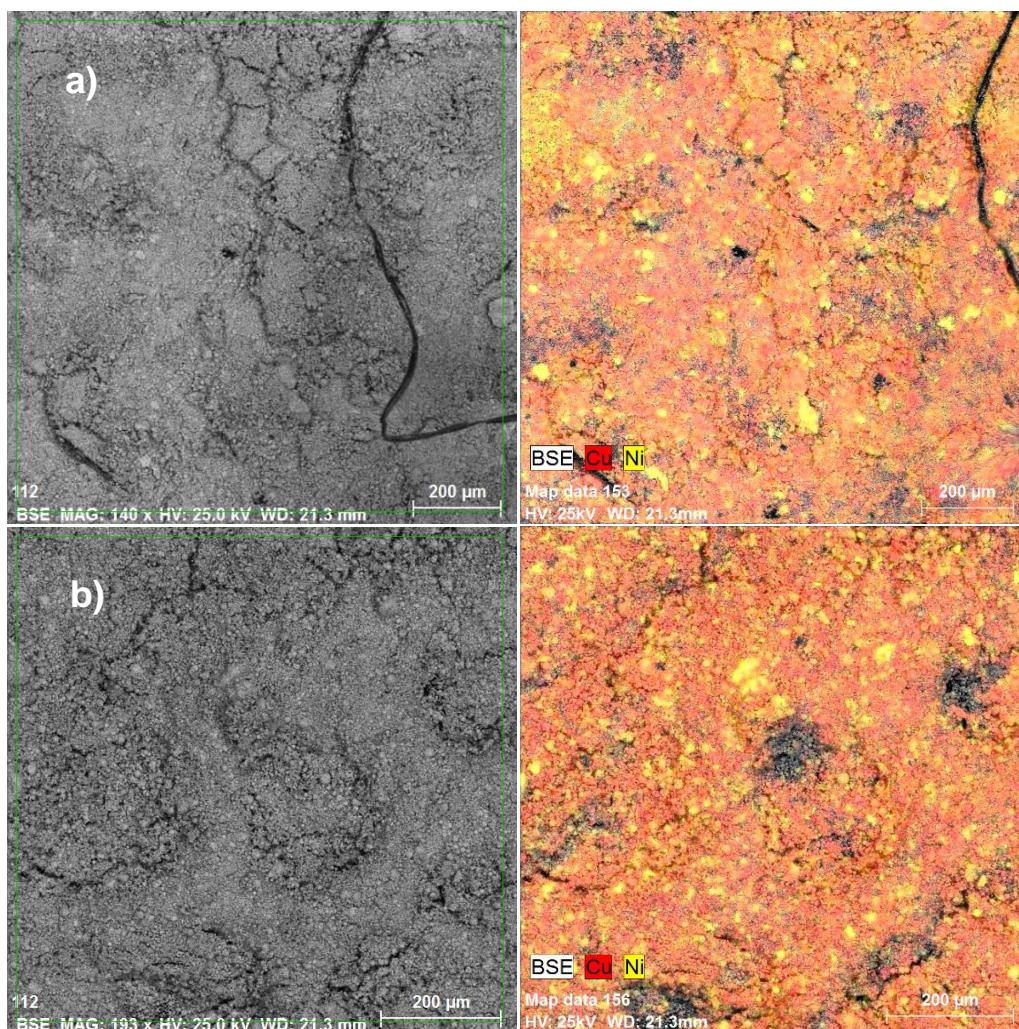


Figura 32. Imágenes SEM de (a) NiCu (1:1) y (b) NiCu (2:3) junto a sus respectivos mapeos elementales.

En base a estas imágenes es posible establecer que mediante la ruta solvotermal utilizada, se obtiene material metálico micro y nanoestructurado de mezcla $\text{Ni}^0\text{-Cu}^0$, libre de óxidos o cualquier tipo de producto secundario en la reducción.

3.2. Compositos NiCu (1:1)

La figura 33, muestra los patrones de difracción para los compositos de NPs NiCu(1:1) sobre PE y Q obtenidos mediante la técnica solvotermal en una etapa. En ellos es posible observar que se presentan claramente los máximos atribuibles al material metálico, además de la señal de muy baja intensidad asociada a la matriz orgánica.

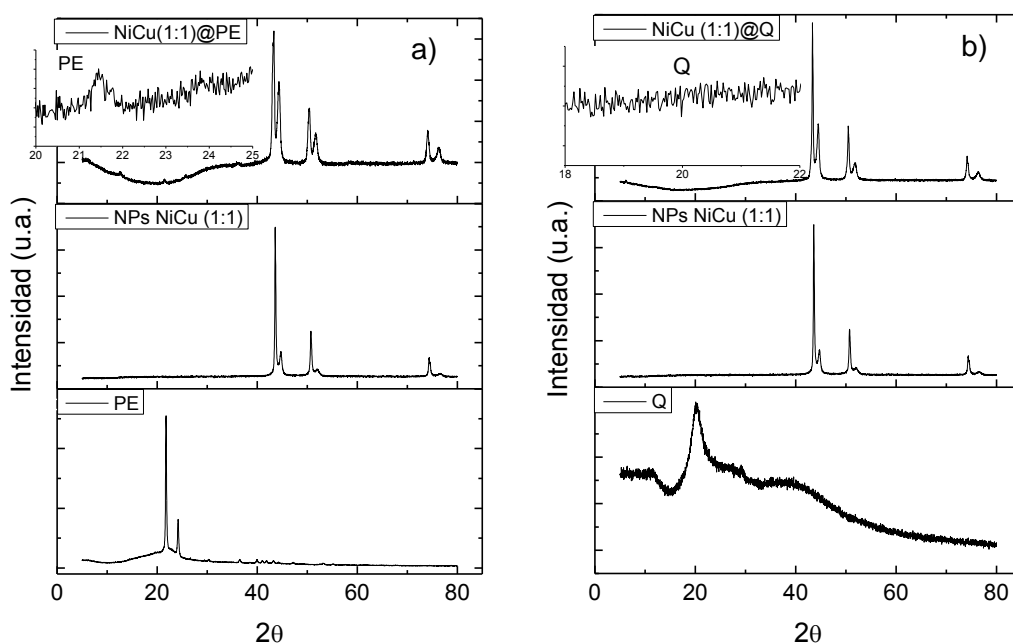


Figura 33. Patrones de difracción para los compositos a) NiCu(1:1)@PE y b) NiCu(1:1)@Q obtenidos por el método solvotermal en una etapa (S1).

Debido a la gran cantidad de material metálico tanto soportado sobre la matriz como el no incorporado en ella, se procedió a disminuir la masa de los precursores metálicos a razones de 1/4 y 1/8 respecto a las cantidades originales, para los tres métodos sintéticos. Sin embargo, debido a la baja intensidad de las señales de los componentes metálicos, los compositos obtenidos mediante las rutas solvotermal en dos pasos y sonoquímica, no fueron caracterizados mediante la difracción de rayos-X. La Tabla 11, resume los valores de 2θ asociados al plano (111) (señal de mayor intensidad) de Ni^0 y Cu^0

fcc sólo para los compositos obtenidos por el método solvotermal con reducción in situ.

Tabla 11. Resumen de los valores de 2θ para los planos (111) en la difracción de rayos-X de los compositos (S1) NiCu(1:1)@PE y (S1) NiCu(1:1)@Q.

Composito					
(S1) NiCu(1:1)@PE			(S1) NiCu(1:1)@Q		
Dilución	2θ Ni ₍₁₁₁₎	2θ Cu ₍₁₁₁₎	Dilución	2θ Ni ₍₁₁₁₎	2θ Cu ₍₁₁₁₎
1/4	44,51	43,34	1/4	44,20	43,19
1/8	44,57	-	1/8	44,44	43,38

Adicionalmente las figuras 34 y 35, comparan a través de micrografías SEM los compositos de matriz PE y Q, respectivamente, según su método de obtención, con una disminución de la cantidad de precursor metálico a razón de 1/4, mientras que la Figura 36, compara la morfología y tamaño del metal sobre la superficie de la matriz de los seis compositos anteriormente expuestos. Las figuras 37, 38 y 39 exponen similares imágenes para los compositos con disminución de precursor metálico a razón de 1/8.

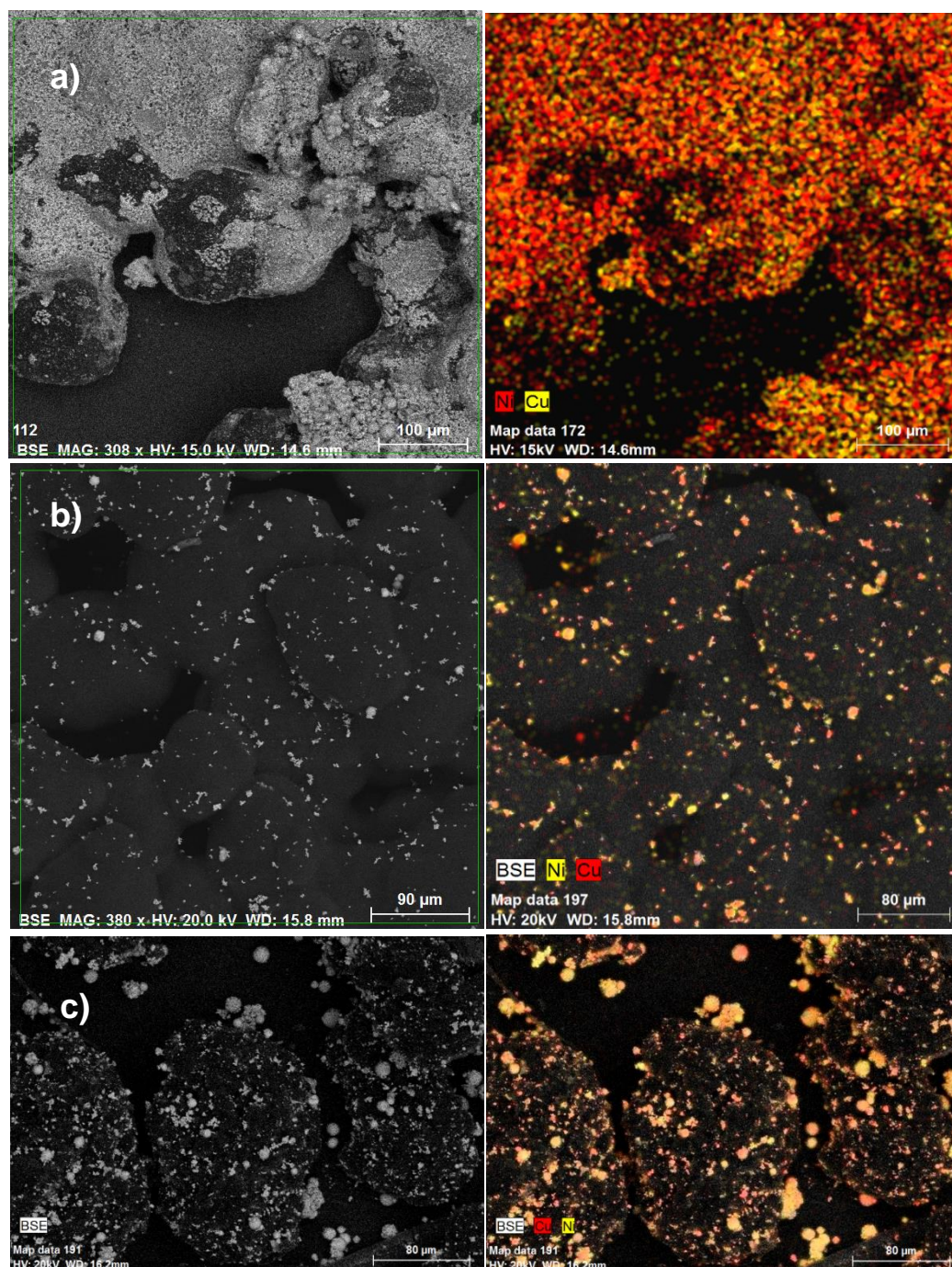


Figura 34. Micrografía SEM y mapeo elemental para el compuesto $\text{NiCu}(1:1)\text{@PE-1/4}$ obtenido por: (a) el método solvotermal en una etapa; (b) el método solvotermal en dos etapas; (c) el método sonoquímico.

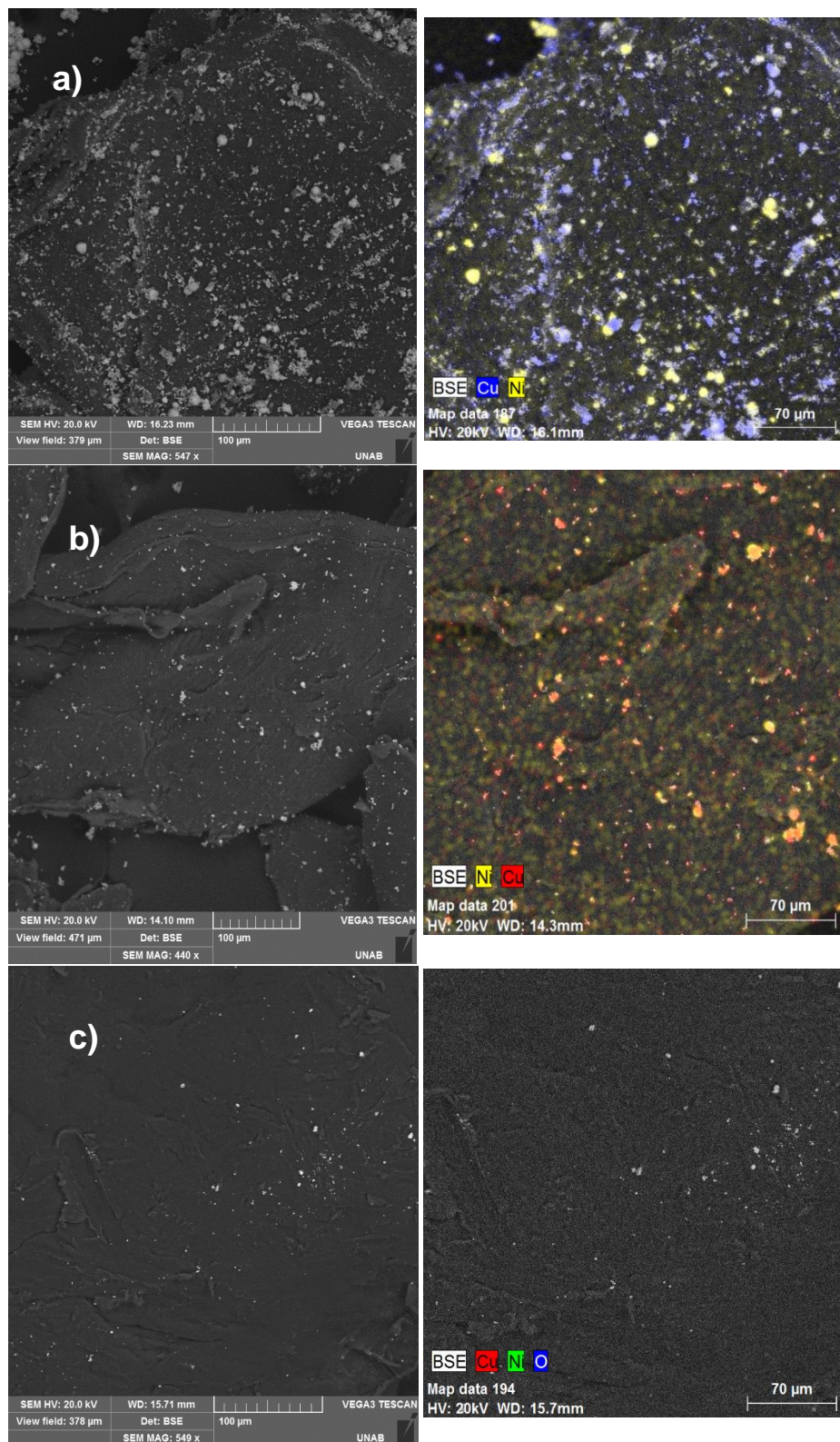


Figura 35. Micrografía SEM y mapeo elemental para el compuesto $\text{NiCu}(1:1)@Q-1/4$ obtenido por: (a) el método solvotermal en una etapa; (b) el método solvotermal en dos etapas; (c) el método sonoquímico.

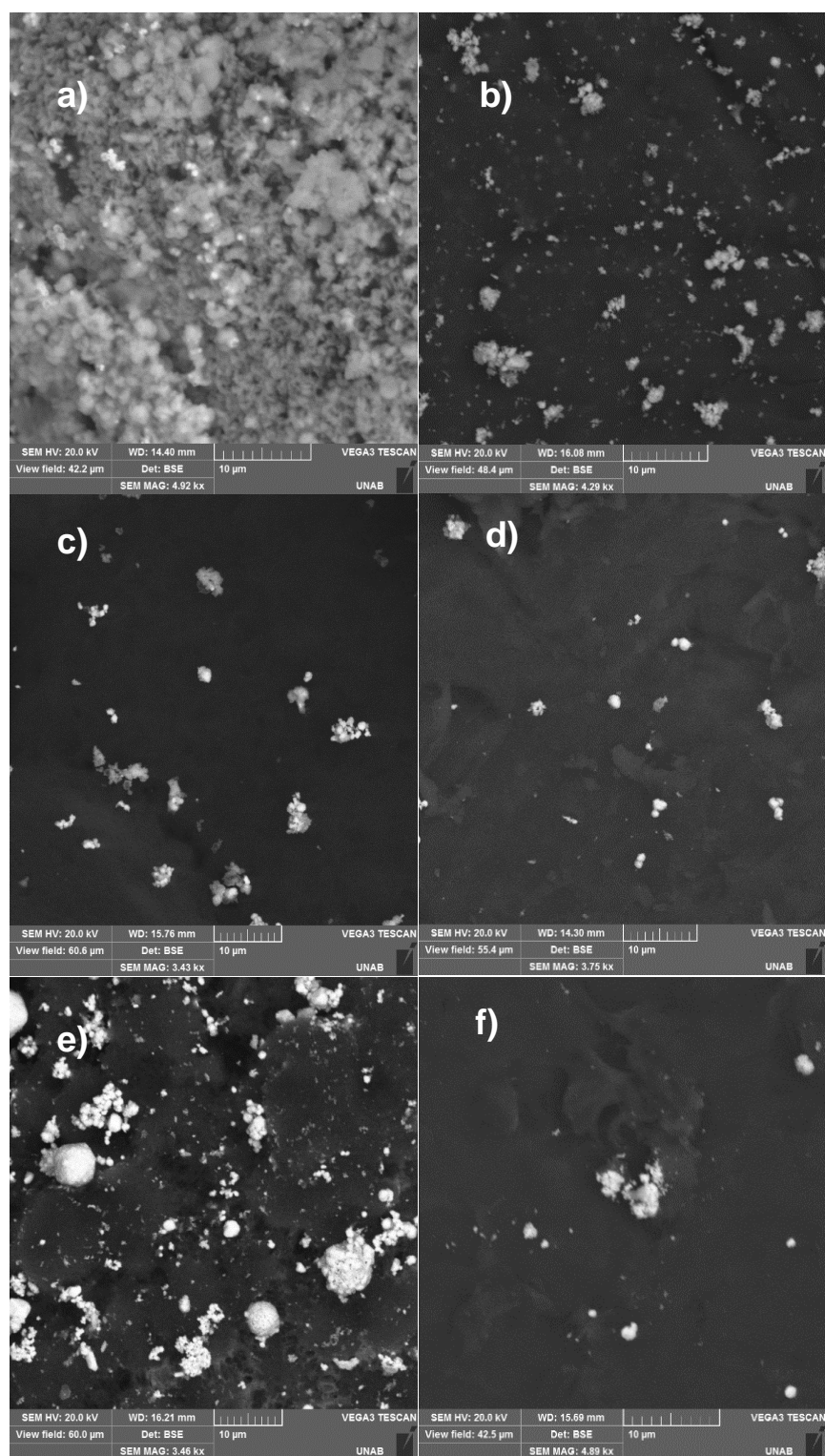


Figura 36. Micrografías SEM de baja escala para los composites de $\text{NiCu}(1:1)\text{-}1/4$ obtenidos por el método solvotermal en una etapa en: (a) PE y (b) Q; método solvotermal en dos pasos en: (c) PE y (d) Q; método sonoquímico en: (e) PE y (f) Q.

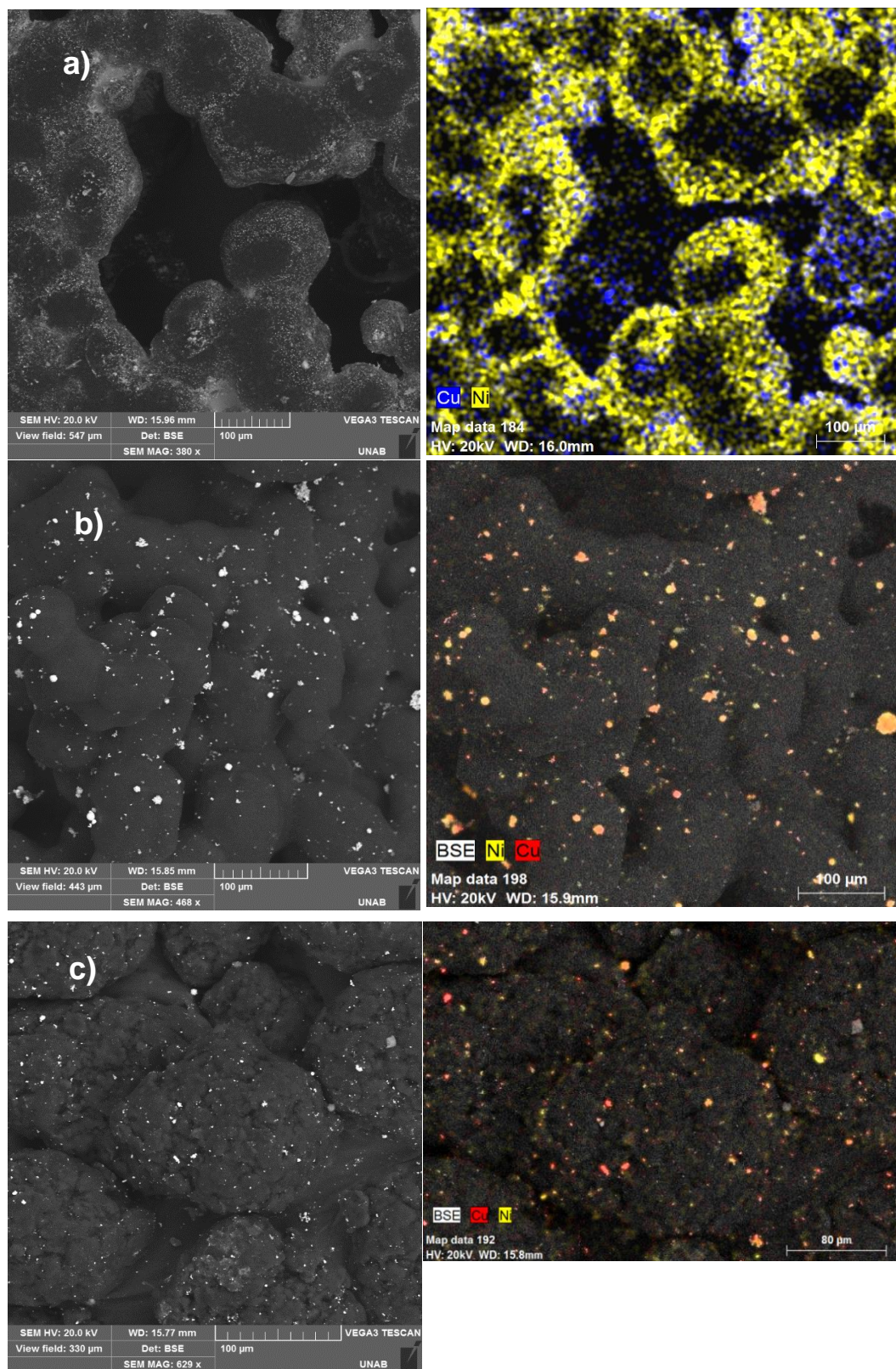


Figura 37. Micrografía SEM y mapeo elemental para el compuesto $\text{NiCu}(1:1)@\text{PE}-1/8$ obtenido por: (a) el método solvotermal en una etapa; (b) el método solvotermal en dos etapas; (c) el método sonoquímico.

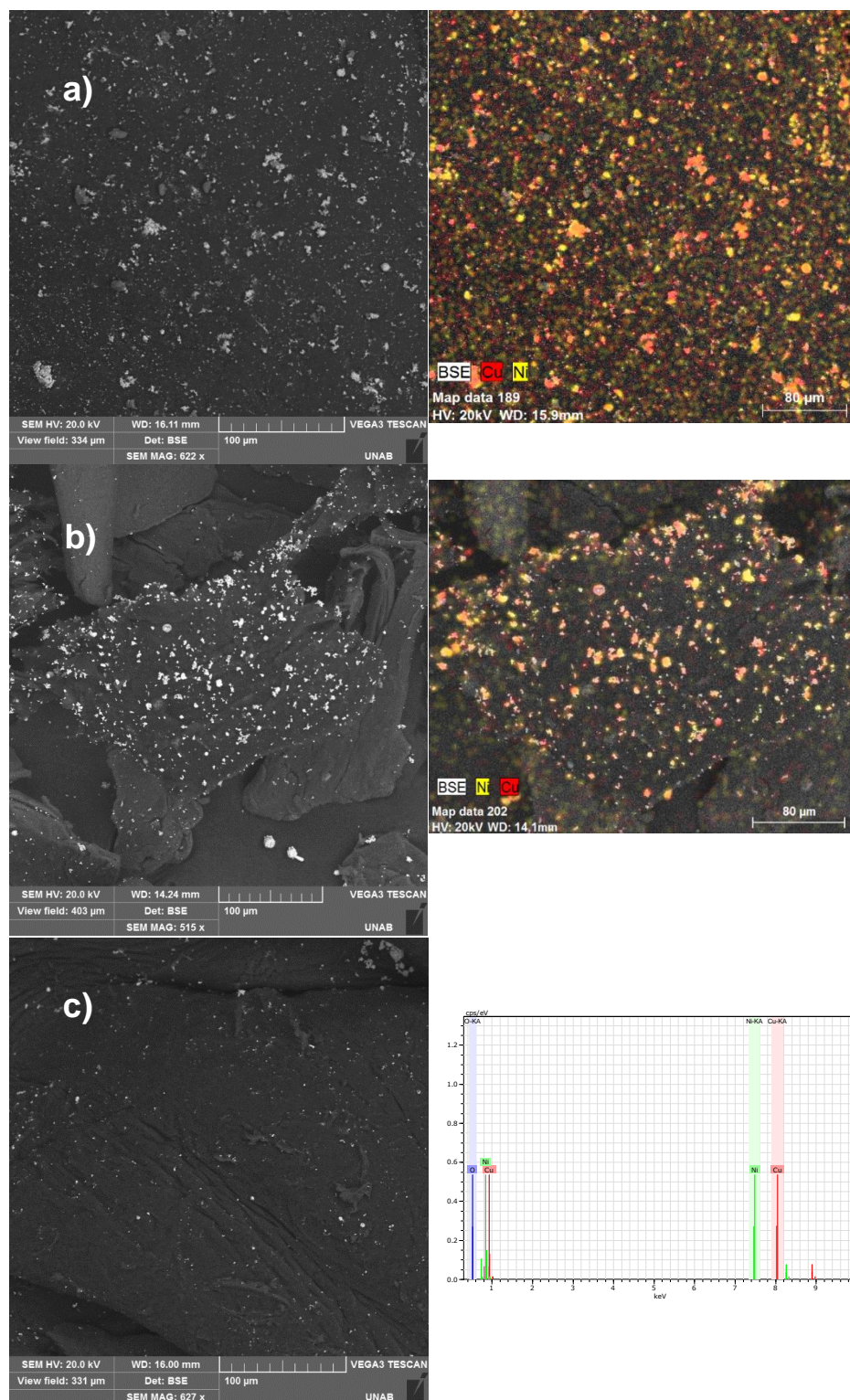


Figura 38. Micrografía SEM y mapeo elemental para el compuesto $\text{NiCu}(1:1)@\text{Q}-1/8$ obtenido por: (a) el método solvotermal en una etapa; (b) el método solvotermal en dos etapas; (c) el método sonoquímico.

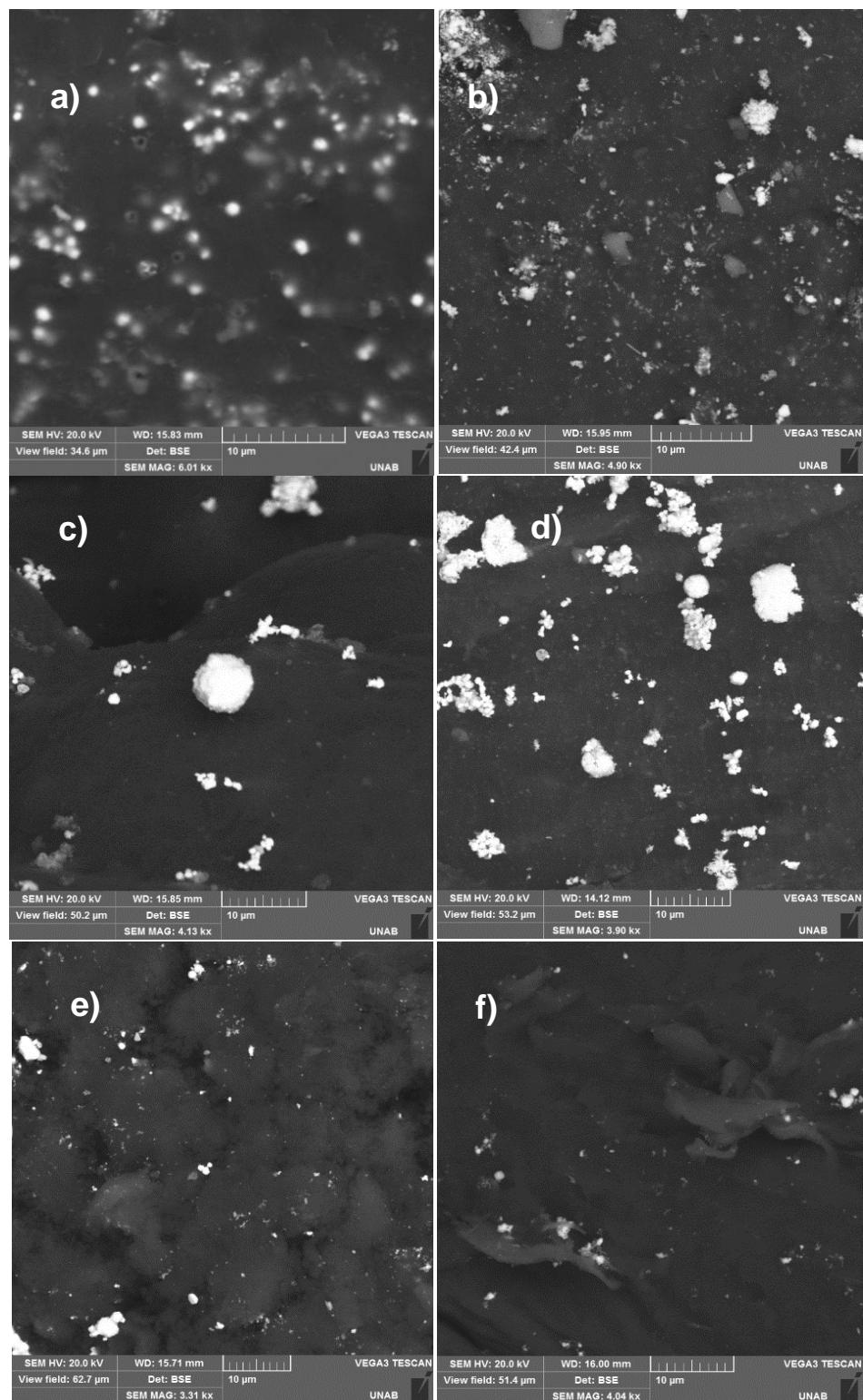


Figura 39. Micrografías SEM de baja escala para los composites de NiCu(1:1)-1/8 obtenidos por el método solvotermal en una etapa en: (a) PE y (b) Q; método solvotermal en dos pasos en: (c) PE y (d) Q; método sonoquímico en: (e) PE y (f) Q.

Para el caso particular del compuesto $\text{NiCu}(1:1)@\text{Q}-1/8$ obtenido por el método sonoquímico (Figura 38c), la baja cantidad de metal en la superficie no permite obtener el mapeo elemental correspondiente, por lo que en su lugar se adjunta el espectro EDX correspondiente.

De acuerdo a los resultados presentados en la Figura 40, la disminución de la cantidad de material metálico inicial, a razones de 1/16 y 1/32, no produciría cambios significativos en la distribución del particulado metálico sobre la matriz de PE. Sin embargo, en la matriz de Q se observa el efecto contrario, ya que a estas mismas razones es posible discernir una distribución más homogénea, disminuyendo el número de aglomerados y el tamaño del particulado (Figuras 41 y 42).

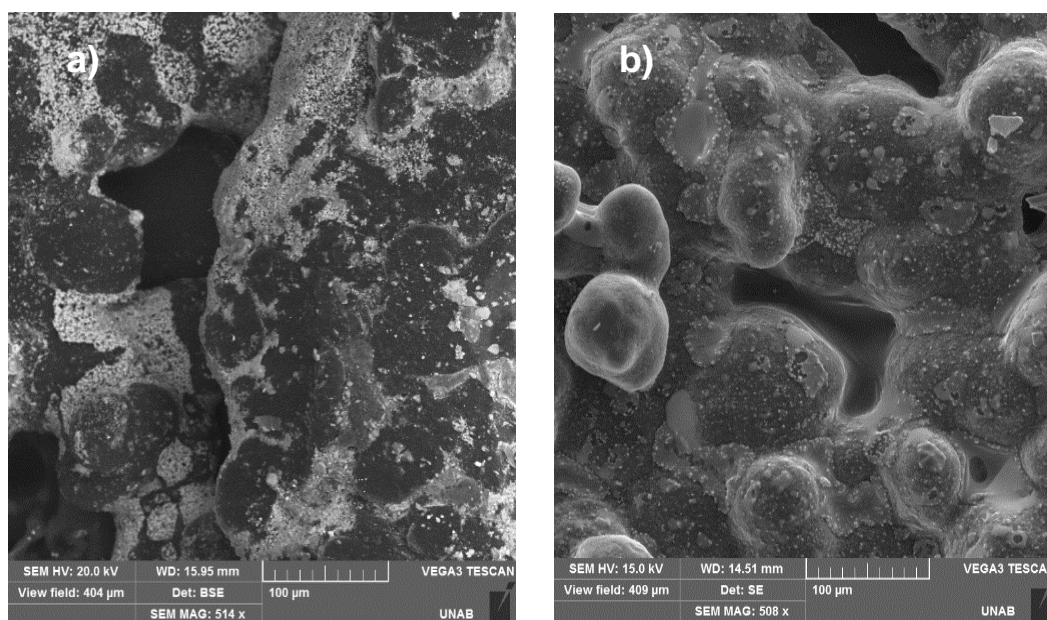


Figura 40. Micrografías SEM para los composites $\text{NiCu}(1:1)@\text{PE}$ a) 1/16 y b) 1/32 razones de sus precursores metálicos obtenidos por el método solvotermal en una etapa.

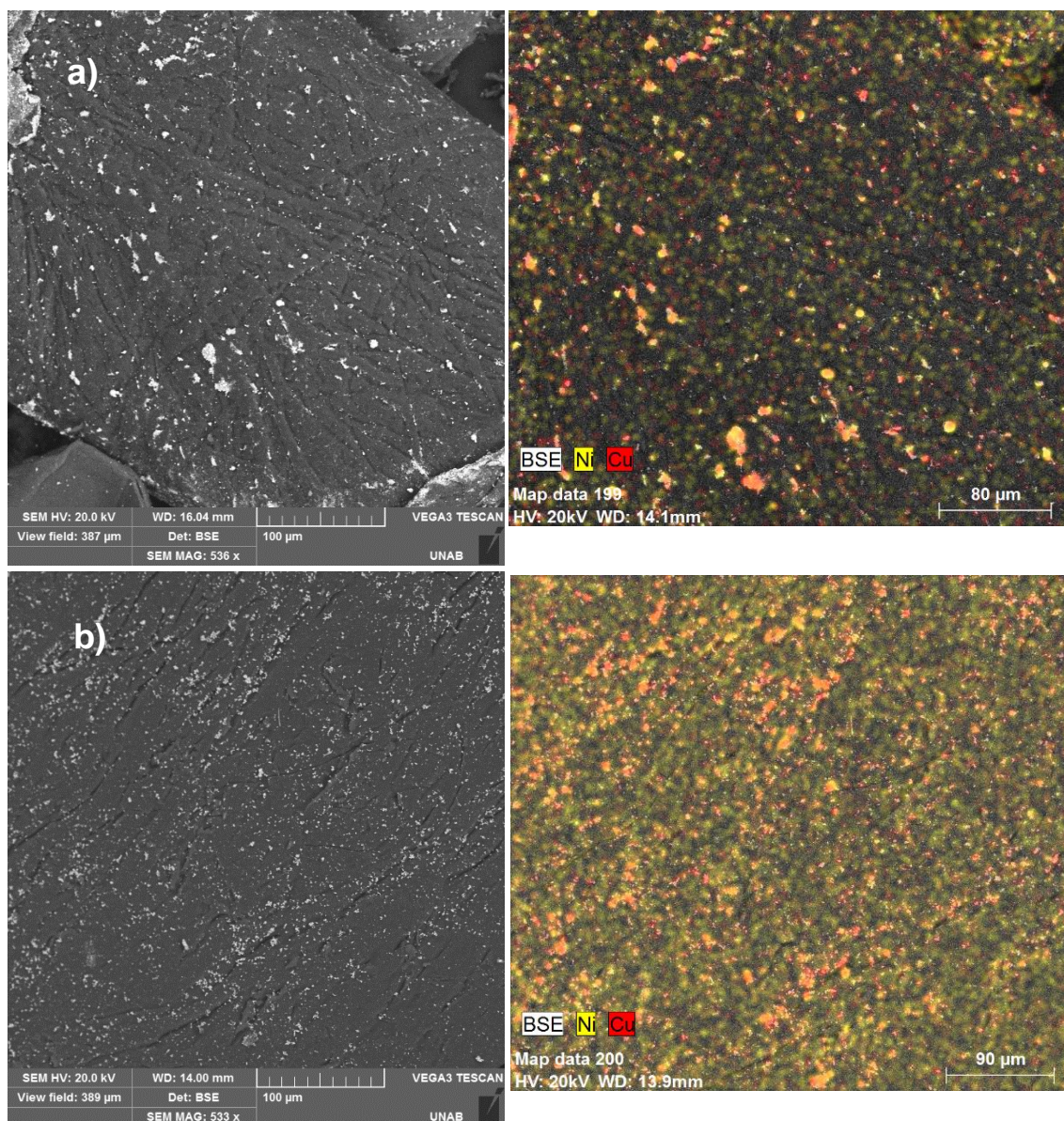


Figura 41. Imagen SEM y mapeo elemental para el compuesto NiCu(1:1)@Q (a) 1/16 y (b) 1/32 razones de sus precursores metálicos, obtenidos por el método solvotermal en una etapa.

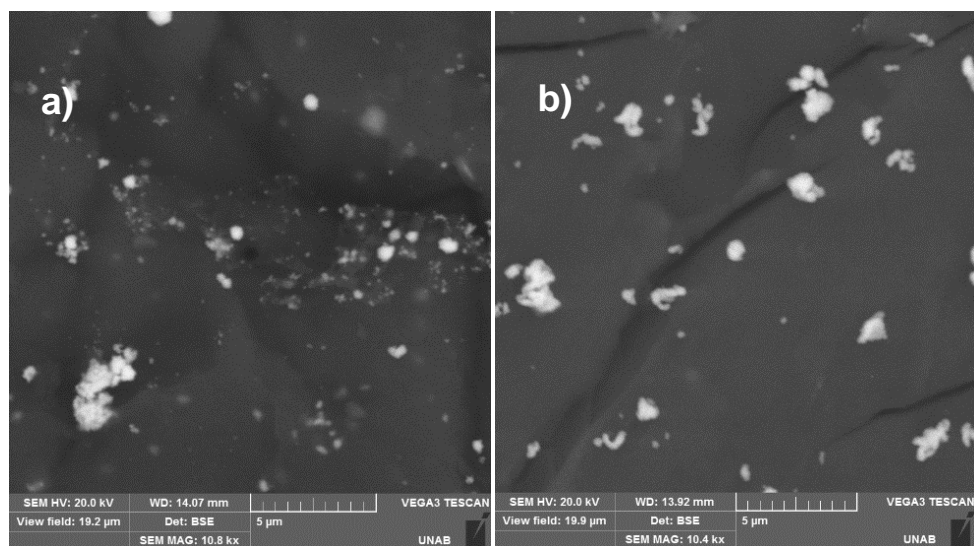


Figura 42. Imágenes SEM de acercamiento 5 μm para los composites NiCu(1:1)@Q de a) 1/16 y b) 1/32 razón de sus precursores metálicos, obtenidos por el método solvotermal en una etapa.

Respecto al método sintético, es posible inferir que cuando las partículas metálicas son obtenidas *in situ* (solvotermal en un paso, (S1)), la matriz presenta un rol importante en la incorporación de un metal respecto del otro. Esto queda claramente establecido en la Figura 43, en la cual se puede evidenciar una inversión en la relación de intensidades asignadas a la señal del plano (111) de ambos metales con estructura fcc. Observándose así que la señal para Ni^0 posee mayor intensidad que la de cobre en la matriz de PE, no así en Q, donde es posible encontrar la relación inversa. Esto puede explicarse si se considera lo reportado por Usman & col.⁵¹, quienes plantean que en un sistema de reducción de cobre en presencia de quitosano, los grupos aminos y alcoholes presentes en el polímero interactúan con el cobre iónico previo a la reducción, alojando al material sólido cuando pasa a su estado metálico (Figura 44).

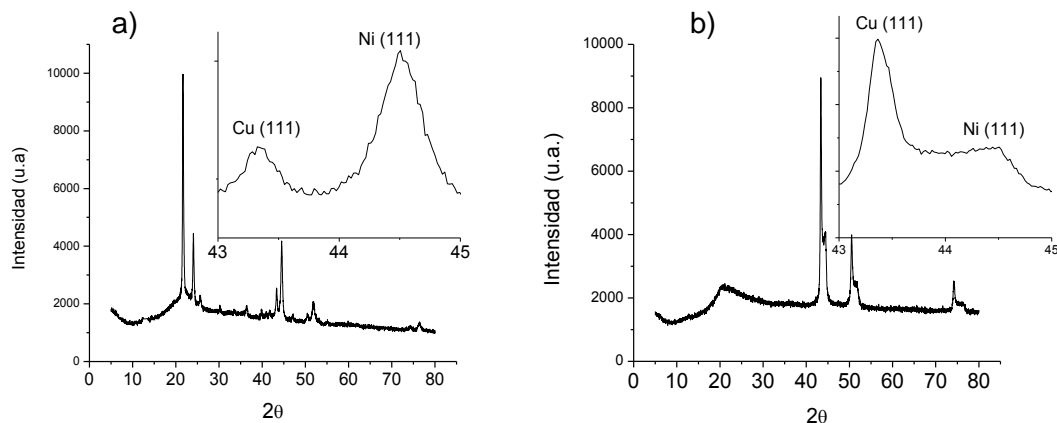


Figura 43. Patrones de difracción para los composito a) NiCu(1:1)@PE y b) NiCu(1:1)@Q con una disminución de las masas originales a 1/4, obtenidos por la técnica solvotermal en una etapa.

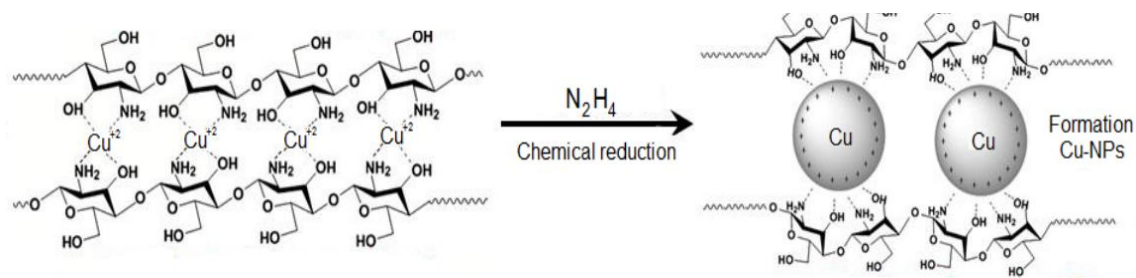


Figura 44. Esquema que explica la fácil incorporación de NPs de cobre a la matriz de quitosano planteado por Usman & col.

El análisis SEM-EDXS también muestra que los compositos obtenidos por el método sintético (S1) incorporan mayor cantidad de metal en la superficie del material polimérico. El particulado metálico se presenta en forma de aglomerados de diversos tamaños. También es posible afirmar que la matriz de quitosano tiende a incorporar el material metálico en una distribución más homogénea y de particulado más pequeño que el presentado en polietileno.

También, es posible observar que la dispersión se hace más homogénea a medida que se baja la cantidad de precursor metálico sólo en los compositos obtenidos por el método (S1), además, según el mapeo elemental, en los compositos de menor fracción los metales suelen tener la misma posición sobre la superficie del polímero.

En el caso de los métodos (S2) y (So) las matrices incorporan cantidades semejantes de metal, independiente de la cantidad de material precursor, lo cual puede ser relacionado con el hecho de que en ambos métodos sintéticos las partículas metálicas son sintetizadas previamente. Sin embargo, la baja cantidad de material metálico repercute en disposiciones más homogéneas y particulados de menor tamaño. Estos resultados no son una sorpresa si se comparan con los obtenidos por otros autores, como Lee & col.⁴⁹ quienes a través de la siguiente micrografía HAADF-STEM (High angle annular dark field scanning transmission electronic microscopy) (Figura 45) muestran la disposición homogénea y tamaño de NPs de platino incorporadas a una espuma de grafeno modificado (CMG), compuesto obtenido a través del método sonosintético.

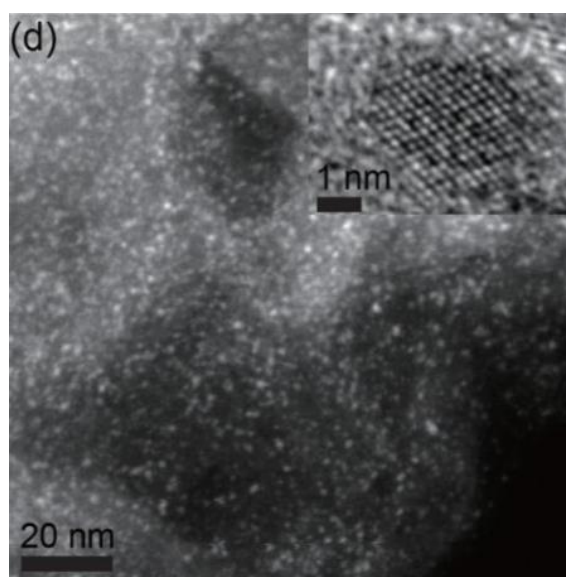


Figura 45. Imagen HAADF-STEM del nanocomposito Pt@CMG obtenido por Lee & col.⁴⁹.

La inserción de NPs en textiles de uso clínico realizado por Perelshtein & col.⁵⁰ es otro ejemplo de incorporación sonoquímica de material nanoparticulado a una matriz. En la imagen SEM a continuación (Figura 46) se observa un particulado generalmente amorfo de bajo tamaño adherido sobre a la superficie de las hebras de la tela, similar al material metálico de los compositos de síntesis sonoquímica expuestos en este trabajo.

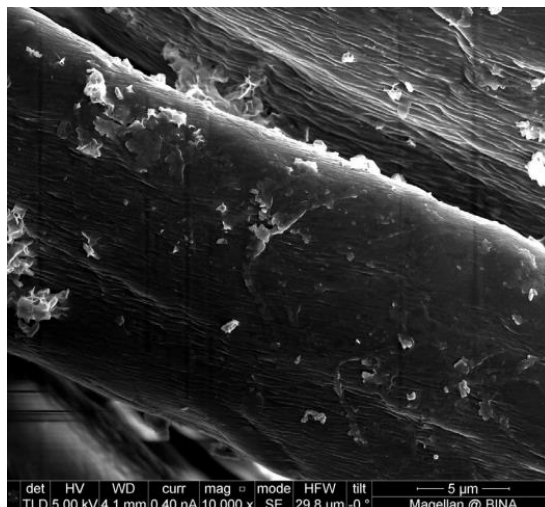


Figura 46. Imagen SEM de alta resolución de tela clínica con NPs de ZnO incorporadas por Perelshtein & col⁵⁰.

3.3. Compositos NiCu (2:3)

La Figura 47, muestra los patrones de difracción para los compositos NiCu(2:3)@PE y NiCu(2:3)@Q obtenidos mediante el proceso solvotermal en una etapa, los cuales evidencian claramente la presencia de ambos metales sin productos secundarios. La Tabla 12, resume los valores de 2θ de los peaks de mayor intensidad (111) para los compositos (S1) NiCu(2:3)@PE diluidos, viéndose imposible caracterizar aquellos de matriz Q, a causa de la poca definición de los difractogramas, debido al amorfismo de este matriz. Además, contrariamente a los compositos equimolares, si es posible caracterizar a través de la difracción de rayos-X los compositos obtenidos a través del método (S2).

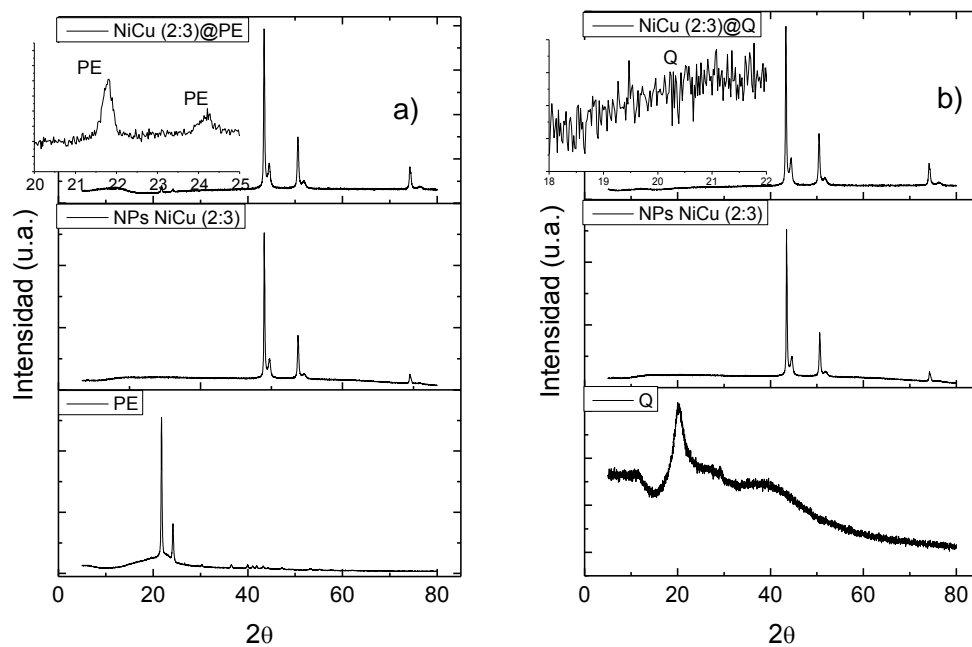


Figura 47. Patrones de difracción para los compositos a) NiCu(2:3)@PE y b) NiCu(2:3)@Q obtenidos por el método solvotermal en una etapa.

Tabla 12. Resumen de los valores de 2θ para el plano (111) en la difracción de rayos-X de los compositos NiCu(2:3)@PE de concentración metálica diluída, obtenido por el método solvotermal en una etapa.

(S1) NiCu(2:3)@PE		
Dilución	2θ Ni ₍₁₁₁₎	2θ Cu ₍₁₁₁₎
1/4	44,48	43,35
1/8	44,32	43,12
1/16	44,51	43,21
1/32	-	43,15

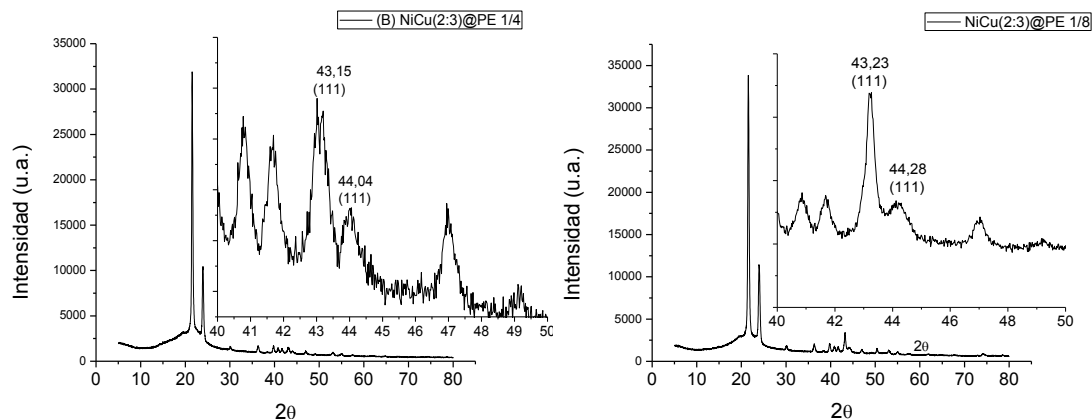


Figura 48. Patrón de difracción para el compuesto NiCu(2:3)@PE 1/4 y 1/8 obtenidos por el método solvotermal en dos etapas.

Las figuras 49 y 50, corresponden a micrografías SEM y su respectivo mapeo elemental para los composites de NiCu(2:3) sobre PE y Q a razones de 1/4, obtenidos por los tres métodos de trabajo, mientras que la Figura 51, compara el tamaño y morfología entre los seis composites estudiados. Las figuras 52, 53 y 54 realizan las mismas comparaciones pero con los composites de razón 1/8 respecto a las masas originales de los precursores metálicos. En aquellos composites donde la baja cantidad de metal no hace posible obtener el mapeo elemental correspondiente, se han adjuntado los respectivos espectros EDX, cual da cuenta de la presencia de los metales sobre la superficie del material polimérico.

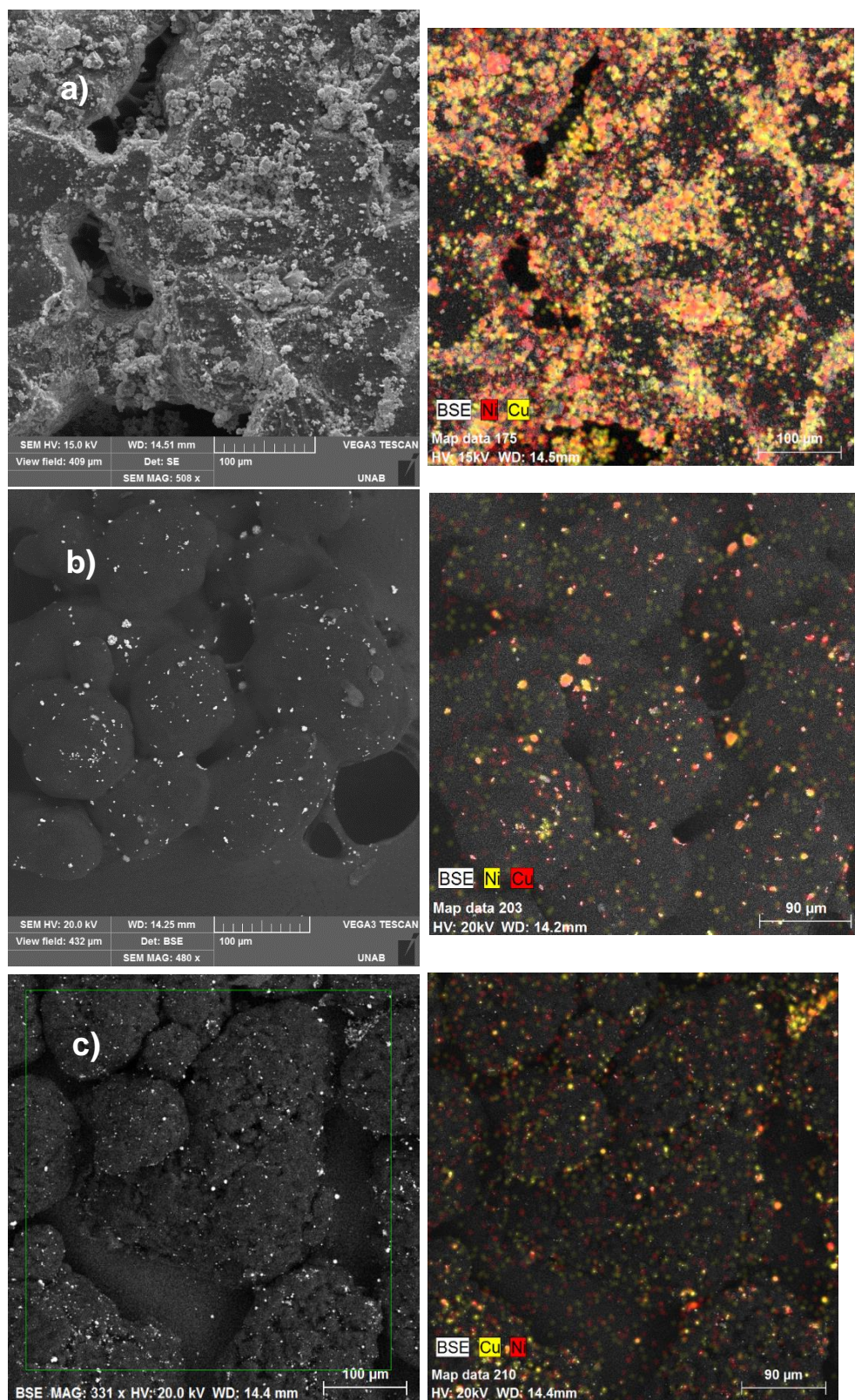


Figura 49. Micrografía SEM y mapeo elemental para el compuesto $\text{NiCu}(2:3)\text{@PE-1/4}$ obtenido por: (a) el método solvotermal en una etapa; (b) el método solvotermal en dos etapas; (c) el método sonoquímico.

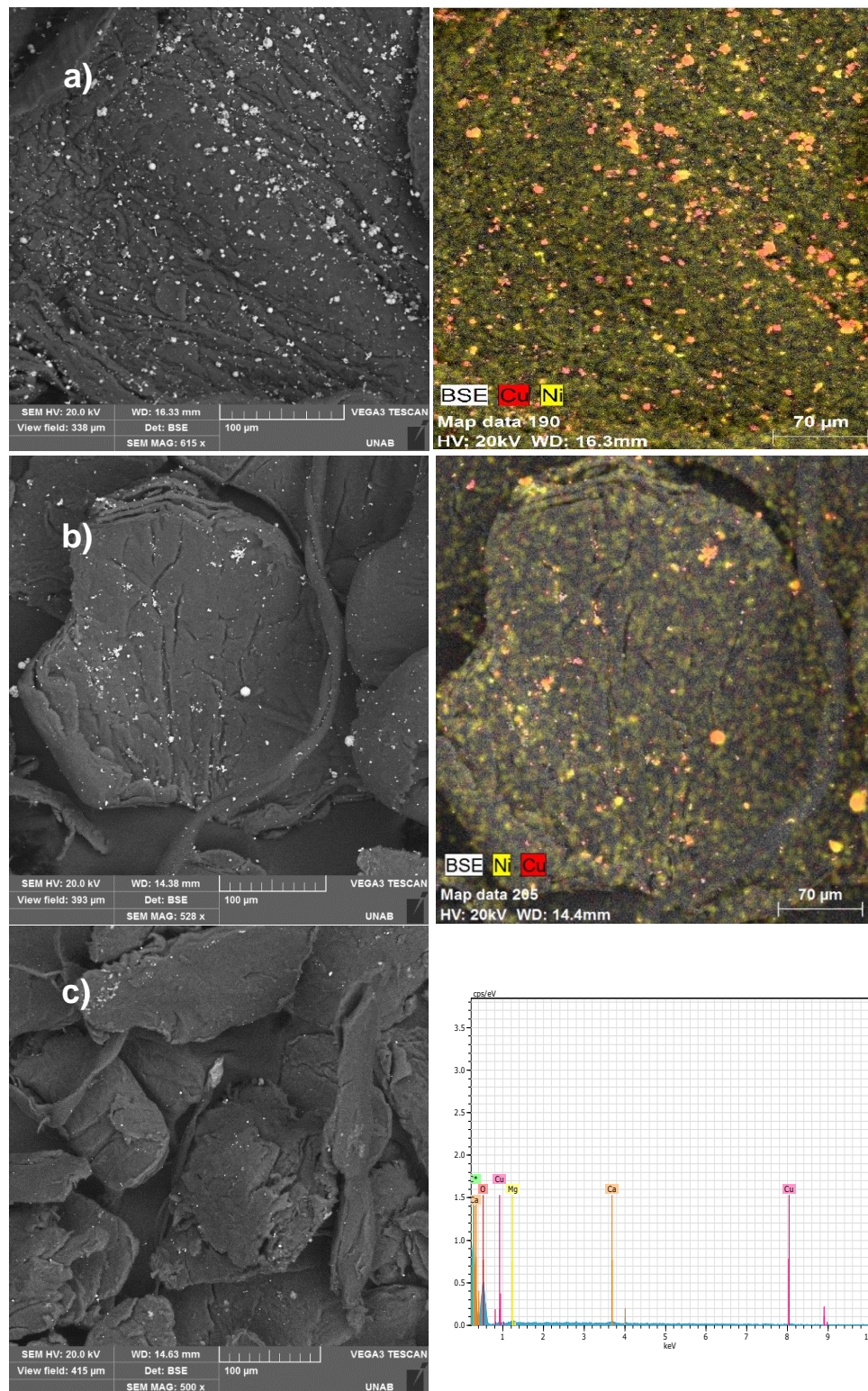


Figura 50. Micrografía SEM y mapeo elemental para el compuesto $\text{NiCu}(2:3)@\text{Q}-1/4$ obtenido por: (a) el método solvotermal en una etapa; (b) el método solvotermal en dos etapas; (c) el método sonoquímico.

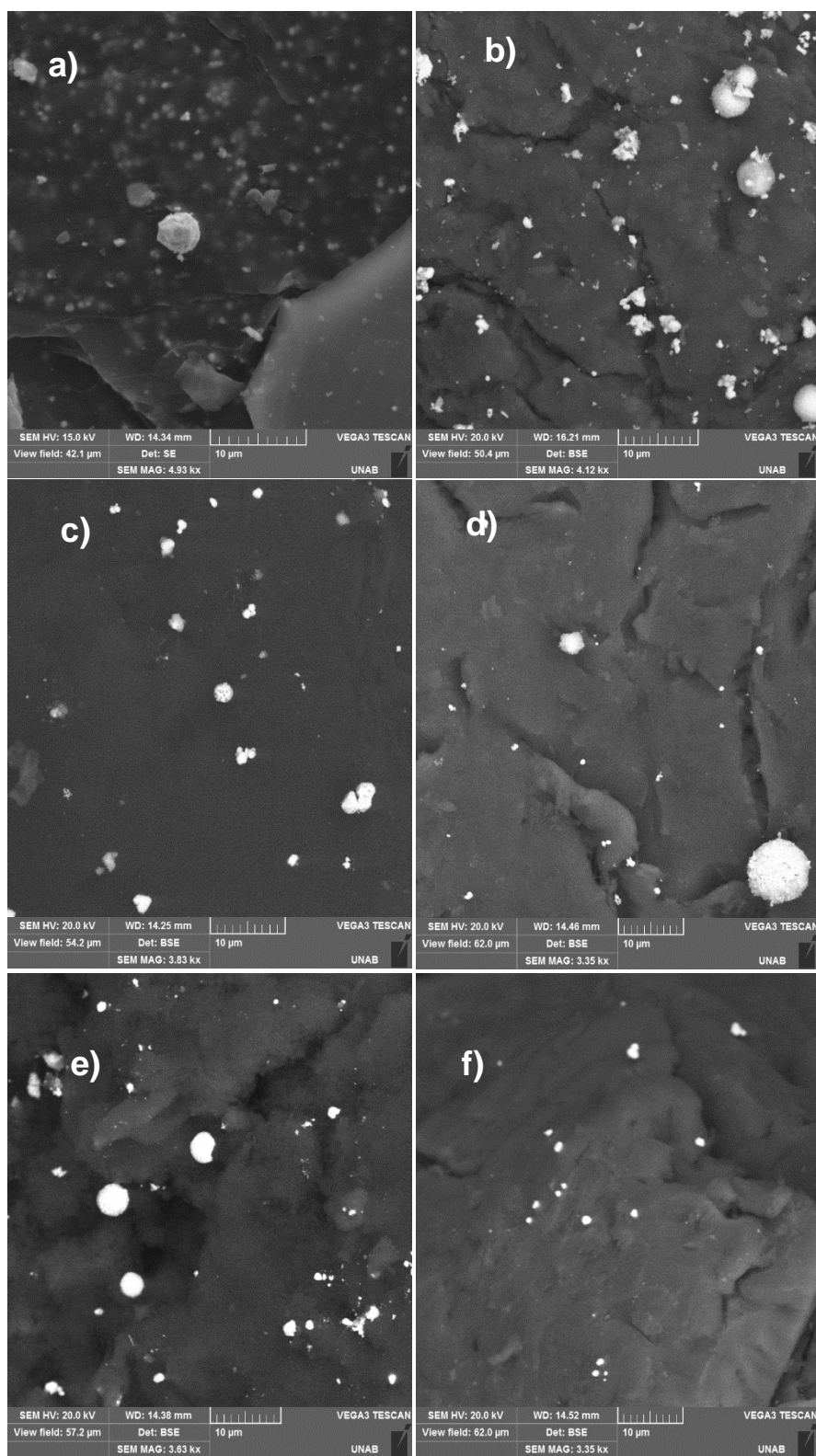


Figura 51. Micrografías SEM de alta magnificación para los composites de $\text{NiCu}(2:3)\text{-}1/4$ obtenidos por el método solvotermal en una etapa en: (a) PE y (b) Q; método solvotermal en dos pasos en: (c) PE y (d) Q; método sonoquímico en: (e) PE y f) Q.

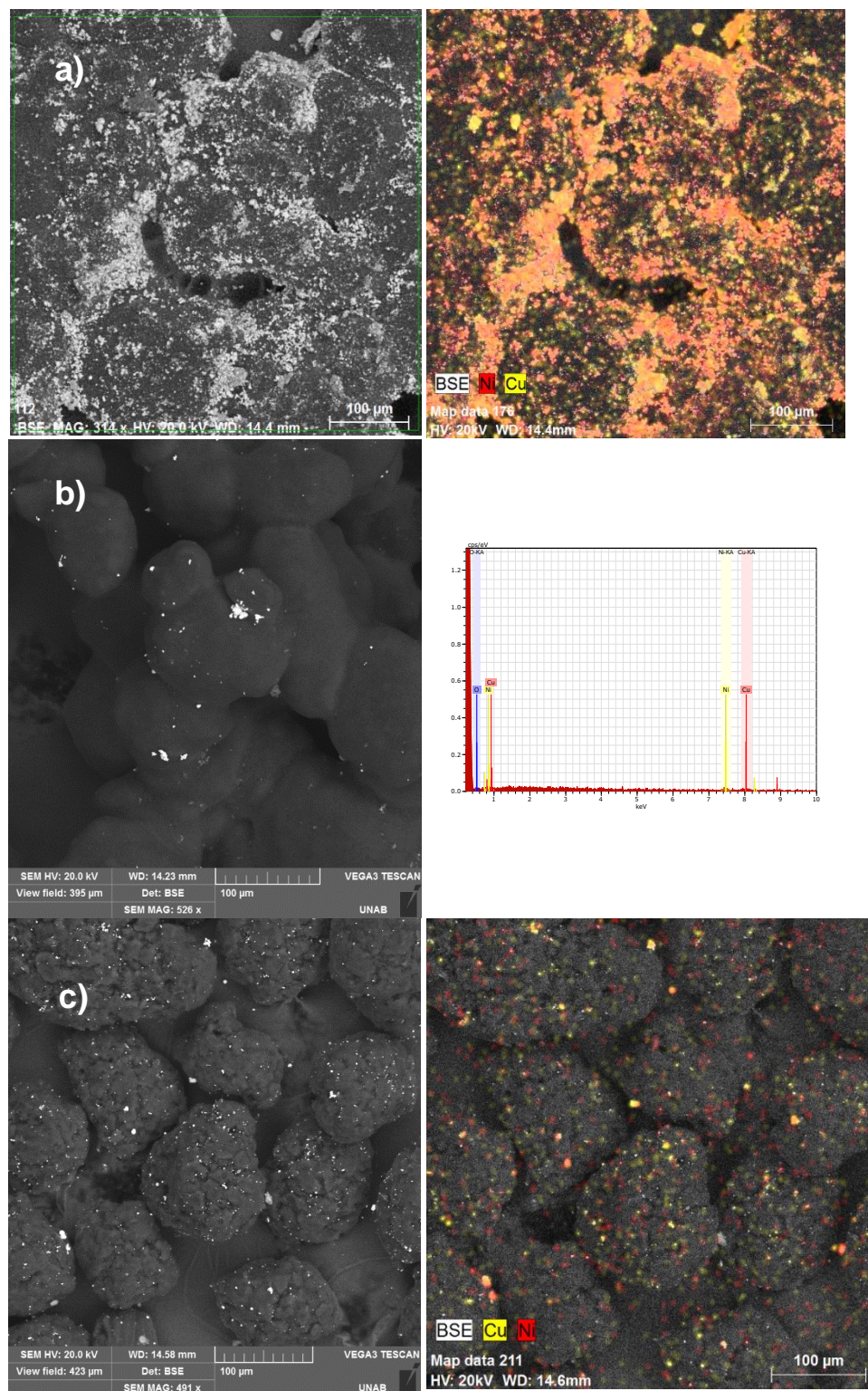


Figura 52. Micrografía SEM y mapeo elemental para el compuesto $\text{NiCu}(2:3)\text{@PE-1/8}$ obtenido por: (a) el método solvotermal en una etapa; (b) el método solvotermal en dos etapas; (c) el método sonoquímico.

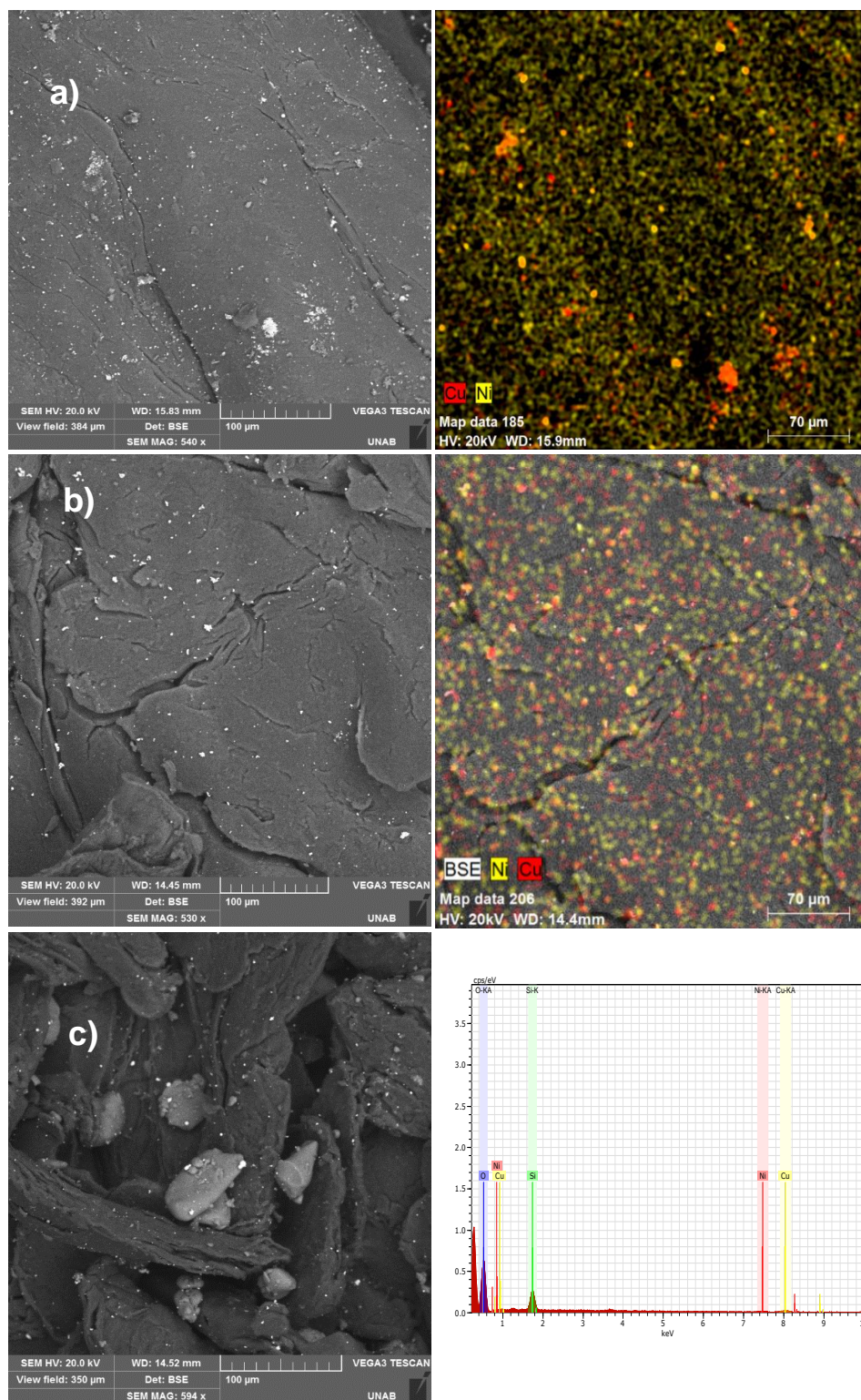


Figura 53. Micrografía SEM y mapeo elemental para el compuesto $\text{NiCu}(2:3)@\text{Q}-1/8$ obtenido por: (a) el método solvotermal en una etapa; (b) el método solvotermal en dos etapas; (c) el método sonoquímico.

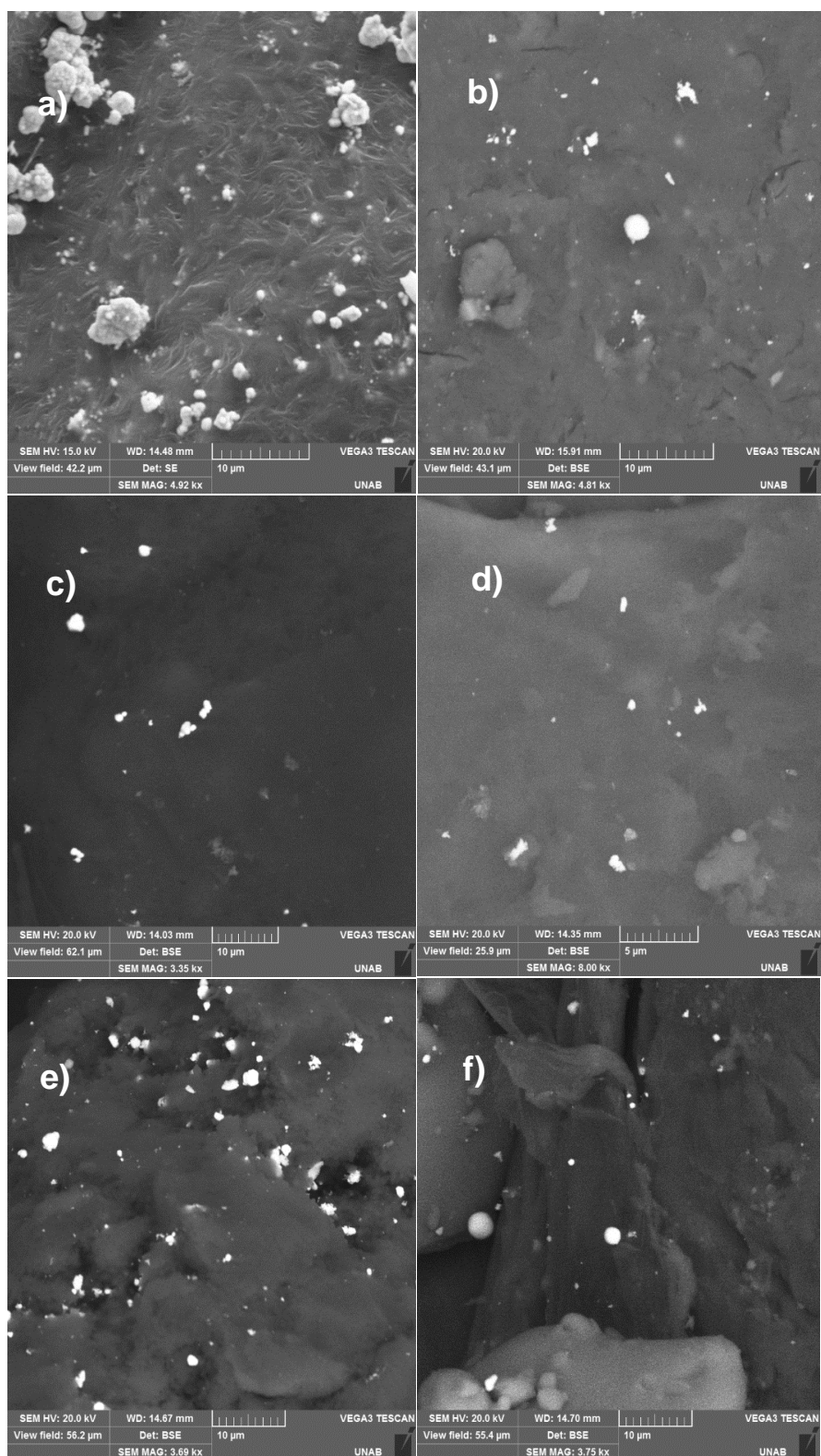


Figura 54. Micrografías SEM de alta magnificación para los composites de $\text{NiCu}(2:3)\text{-}1/8$ obtenidos por el método solvotermal en una etapa en: (a) PE y (b) Q; método solvotermal en dos pasos en: (c) PE y (d) Q; método sonoquímico en: (e) PE y (f) Q.

Para el caso particular del compuesto $\text{NiCu}(2:3)@\text{Q}$ 1/8 obtenido por el método sonoquímico, se observan particulados de gran tamaño que no corresponderían a metal ni al polímero utilizado, además su espectro EDX señala la presencia de Si en su superficie (Figura 53c). Esta anomalía correspondería a la contaminación por fragmentos del material de filtración, lo cual es confirmado por el mapeo elemental obtenido (Figura 55).

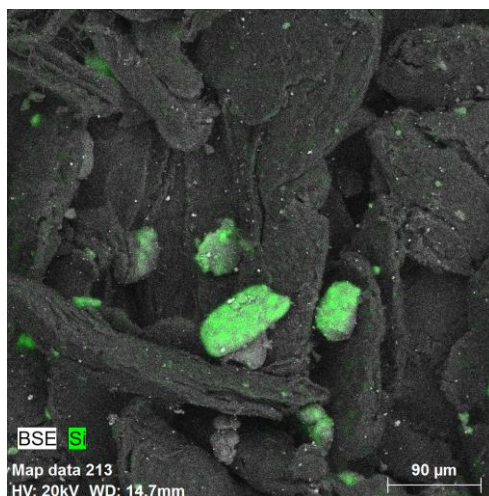


Figura 55. Mapeo elemental de micrografía SEM del compuesto (So) $\text{NiCu}(2:3)@\text{Q}$ -1/8.

En contraste a las diluciones de razón 1/16 y 1/32 de los metales en los compositos $\text{NiCu}(1:1)@\text{PE}$, para la relación (2:3) se observa una dispersión del material metálico de mayor homogeneidad (Figura 56). Resultados similares se observan para su pares de matriz quitosano (Figura 57), mientras que la Figura 58 muestra las micrografías SEM como mayor magnificación, lo cual permite observar con mayor detalle los tamaños y morfología de los particulados en los cuatro compositos.

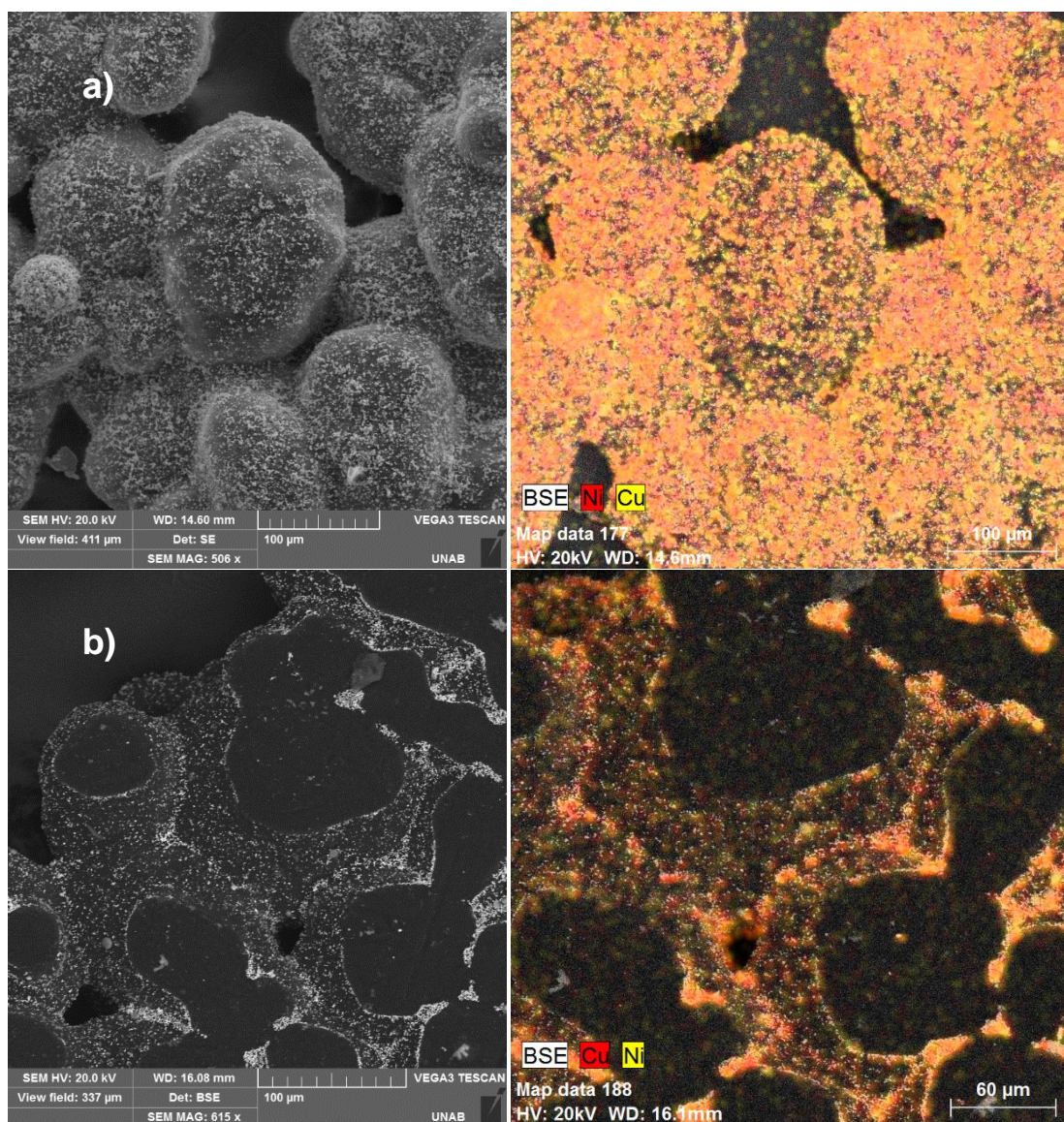


Figura 56. Micrografías SEM y mapeos elemental para los composites NiCu(2:3)@PE a razón (a) 1/16 y (b) 1/32 obtenidos por el método solvotermal en una etapa.

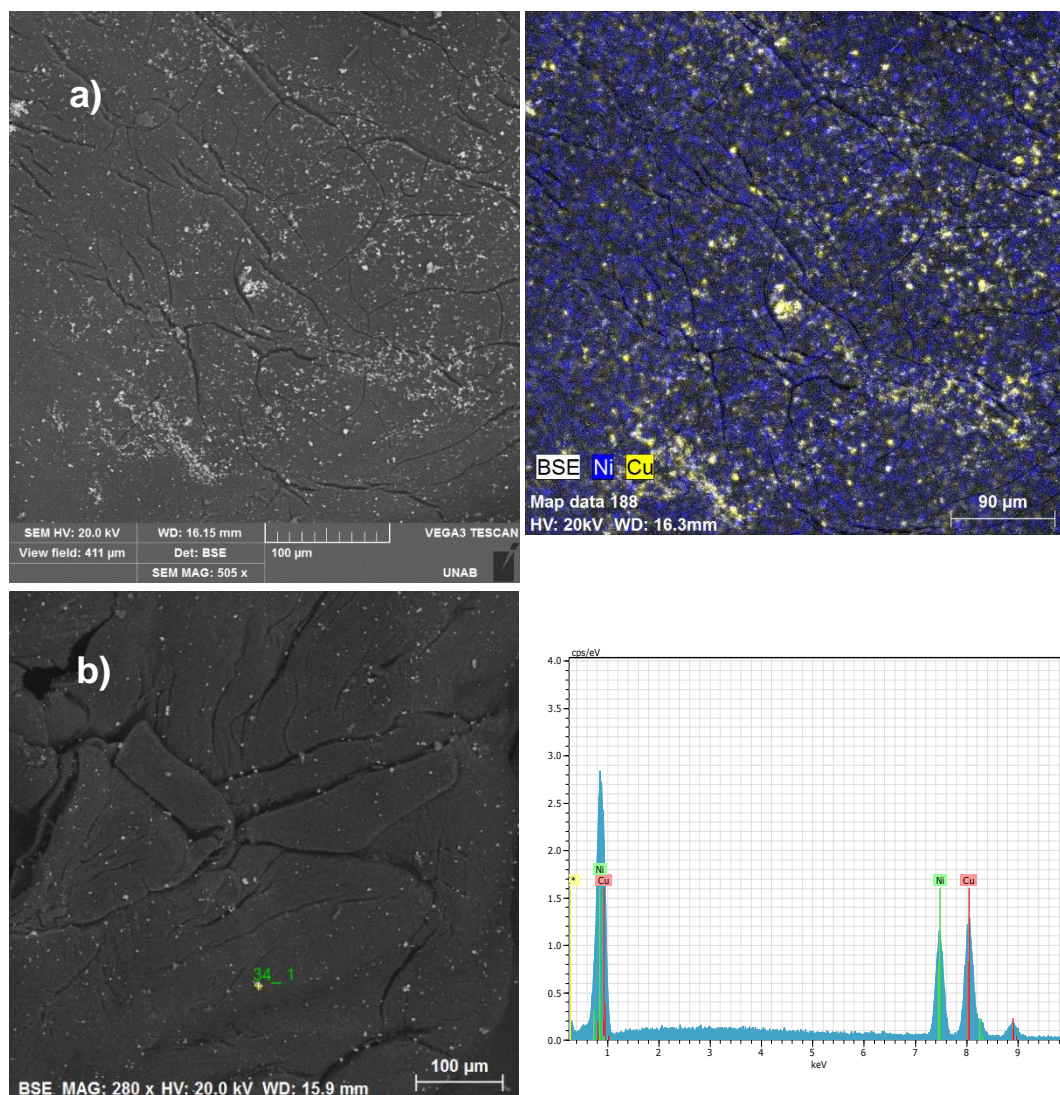


Figura 57. Micrografías SEM y mapeos elemental para los compositos NiCu(2:3)@Q a razón (a) 1/16 y (b) 1/32 obtenidos por el método solvotermal en una etapa.

Para el composito NiCu(2:3)@Q-1/32 no es posible adjuntar el mapeo elemental de su respectiva imagen SEM debido a la baja cantidad de metal, sin embargo, es posible realizar un escaneo puntual (Figura 57b), el cual indica la presencia de ambos metales en similiares proporciones.

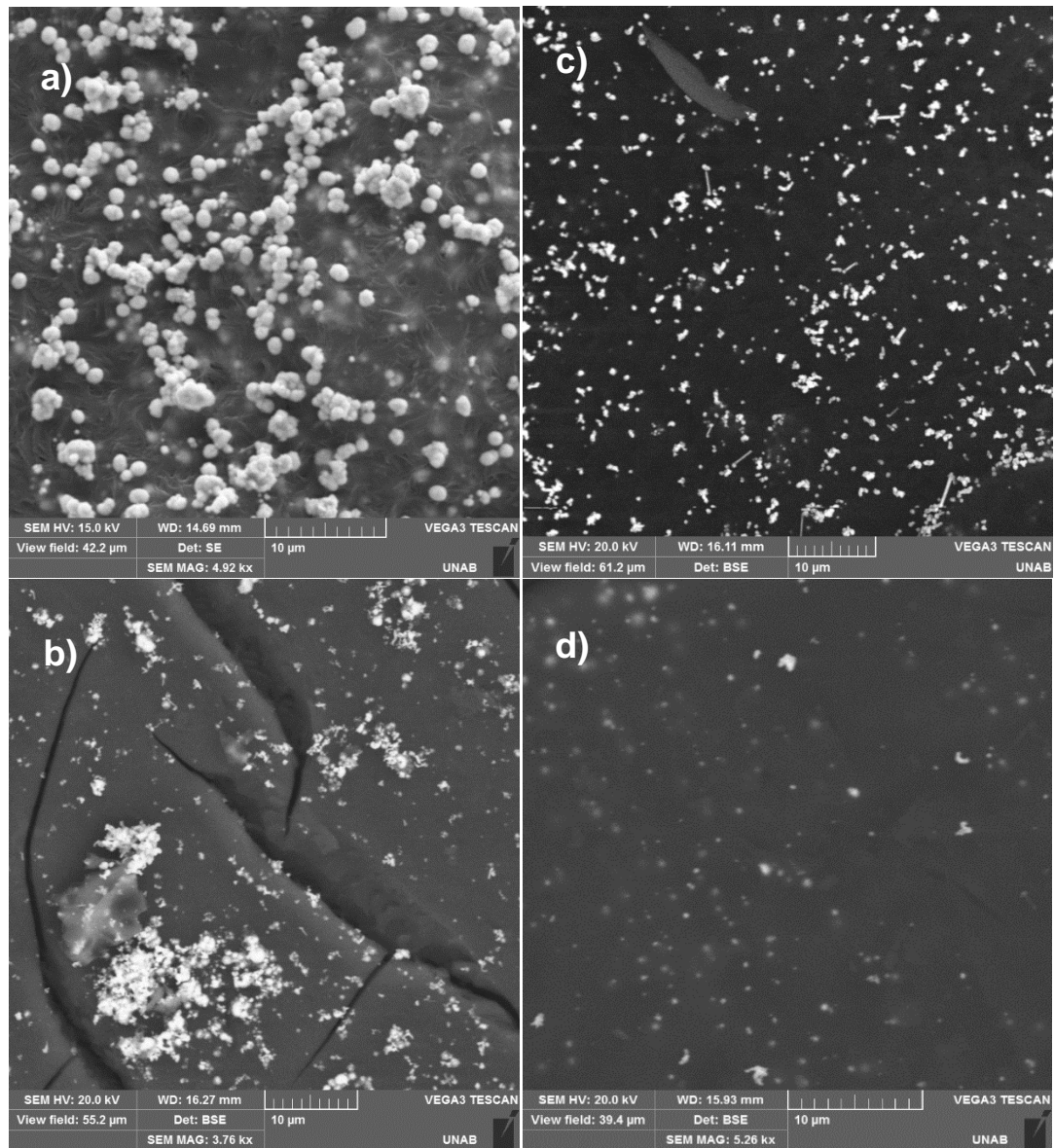


Figura 58. Micrografías SEM de alta magnificación para los composites de NiCu(2:3)-1/16 incorporados sobre: (a) PE y (b) Q; y los composites de NiCu(2:3)-1/32 incorporados sobre: (c) PE y (d) Q.

El análisis de difracción de rayos-X entrega resultados similares a los observados para los composites de relación metálica (1:1). Además, nuevamente se observa la inversión de relación de intensidades de los peaks atribuidos a los planos (111) (Figura 59).

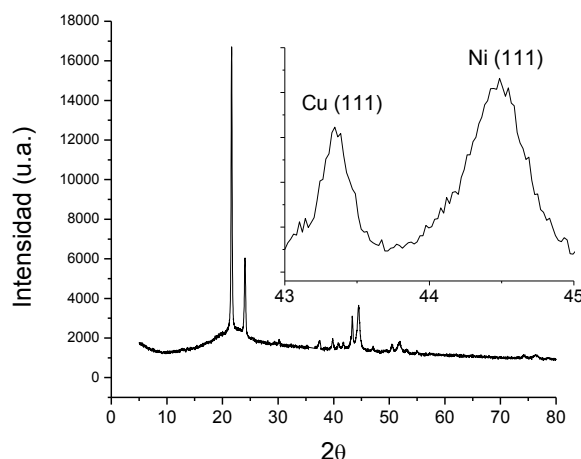


Figura 59. Patrón PXRd para el composite (S1) NiCu(2:3)@PE 1/4.

También se evidencian tendencias similares en el análisis SEM-EDXS en cuanto a la morfología, tamaño y dispersión del material metálico según la matriz utilizada y el método de síntesis.

Un fenómeno llamativo no observado para la relación metálica (1:1) se presenta en la Figura 58c, donde es posible observar un particulado de morfología tipo barra sobre la superficie del polímero. La Figura 60 muestra segmentos de esta micrografía apreciándose la existencia de nanobarras en el composite.

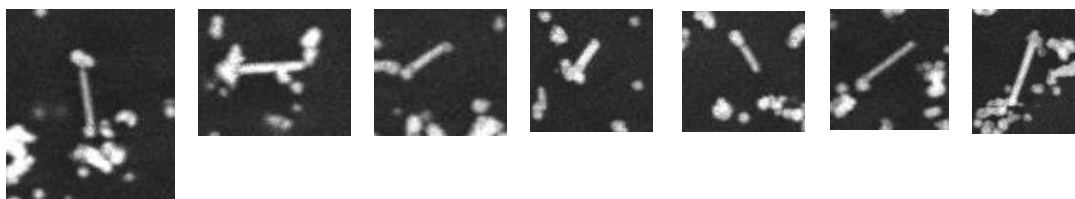


Figura 60. Fragmentos de micrografía SEM del compuesto (S1) NiCu(2:3)@PE-1/32 que muestran nanobarras presentes en la superficie de la matriz.

Los autores Darvishi & col.⁵², modifican el tamaño y morfología de la sepiolita $[\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (Figura 61) mediante la técnica solvotermal, usando etanol como solvente, con parámetros de temperatura y tiempos de calentamiento similares a los utilizados en este trabajo, obteniendo nanobarras de este mineral. La obtención de este material nanoestructurado puede atribuirse al cambio de solvente o al tipo de estructura y propiedades de la sepiolita misma.

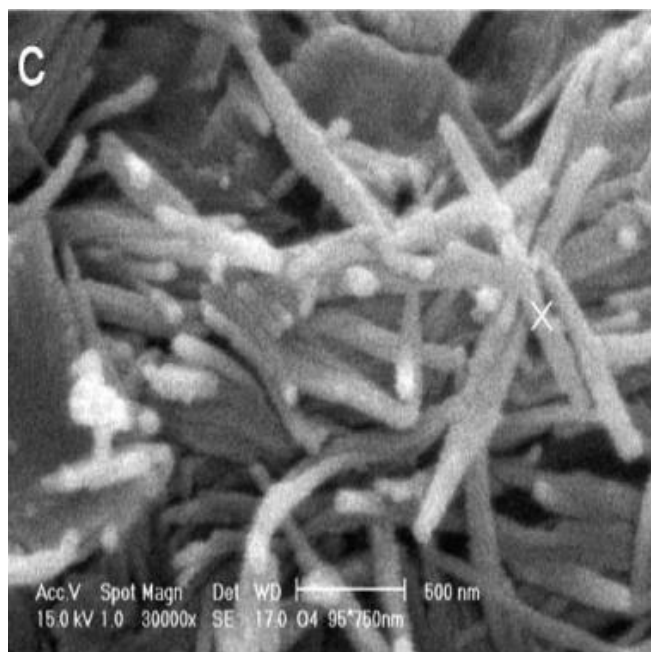


Figura 61. Micrografía SEM de las nanobarras de sepiolita obtenidas por Darvishi & col.

Por otro lado, el trabajo de Alagiri & col.⁵³, presentan la obtención de nanobarras de níquel a través de un método solvotermal asistido, que no es más que la

técnica solvothermal clásica con un paso previo o posterior. El trabajo de Alagiri & col.⁵³ expone una agitación de una solución etanólica de cloruro de níquel(II) junto a hidracina hidratada y trimetilamina (TMA) por un tiempo total de 4 horas. Luego esta solución es sometida a un periodo de calentamiento en un sistema hermético⁵³, obteniéndose de esta forma nanobarras del metal (Figura 62).

Sin embargo, el método solvothermal podría no ser determinante para este tipo de estructuras si se considera que Paredes-García & col.³⁶ sintetiza nanoestructuras de níquel (Figura 63) usando cloruro de níquel(II), a través del método solvothermal, sin obtener nanobarras. Por lo tanto, el factor común entre ambos autores que obtienen nanobarras es el solvente utilizado (etanol) por lo que podría atribuírsele la morfología del material nanoestructurado.

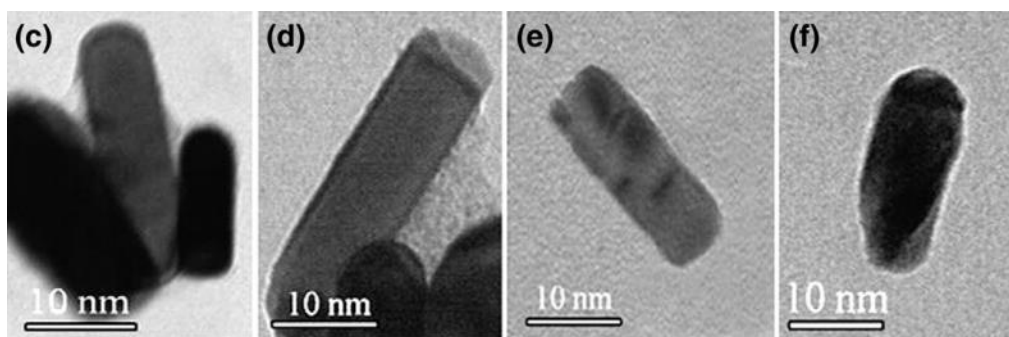


Figura 62. Imágenes TEM de las nanobarras de Ni⁰ obtenidas por Alagiri & col. a través de un método solvothermal asistido utilizando NiCl₂.

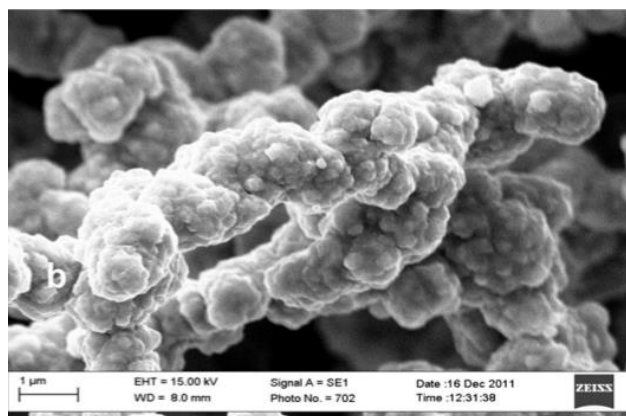


Figura 63. Imagen SEM de Ni⁰ nanoestructurado obtenido por Paredes-García a través del método solvothermal a partir de NiCl₂.

Considerando lo expuesto por Alagiri & col.⁵³ como “método solvotermal asistido”, es posible incluir a los métodos sintéticos (S2) y (So), utilizados en este trabajo, como parte de esta clasificación. Esto debido a que ambos consisten en el método solvotermal que además considera un paso posterior y que además, permite obtener material particulado de bajo tamaño, tal como presentan los autores.

3.5. Medidas Magnéticas

Para evaluar el comportamiento magnético de los composites se han escogido cuatro muestras con el fin de compararlas de acuerdo al método de obtención como al efecto de la matriz, además de cotejarlas con respecto a valores reportados en otros trabajos como en materiales en escala macroscópica por los composites (S1) (solvotermal en una etapa), (S2) (solvotermal en dos etapas) y (So) (dispersión sonoquímica) NiCu(1:1)@PE-1/8 y a (S1) NiCu(1:1)@Q-1/8 les fueron realizadas medidas de histéresis magnética como de zero-field-cooling/field-cooling (ZFC/FC).

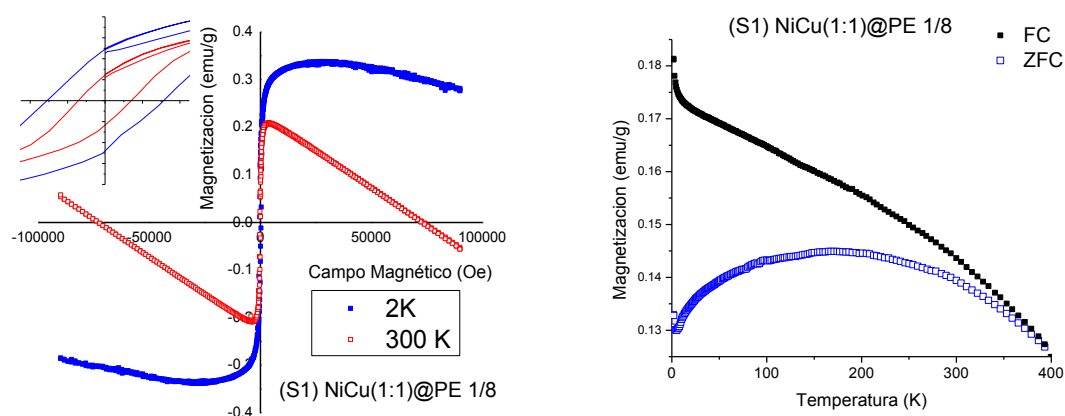


Figura 64. Curvas de histéresis magnética a 2 y 300 K y medidas ZFC/FC para el composite NiCu(1:1)@PE-1/8 obtenido por el método solvotermal en una etapa.

Tabla 13. Valores de los parámetros magnéticos para el compuesto NiCu(1:1)@PE-1/8 obtenido por el método solvotermal en una etapa.

Parámetros	M_S (emu g^{-1})	M_R (emu g^{-1})	H_C (Oe)	T_B (K)
Valor (2K)	0,338	0,124	335	> 400
Valor (300K)	0,209	0,058	115	

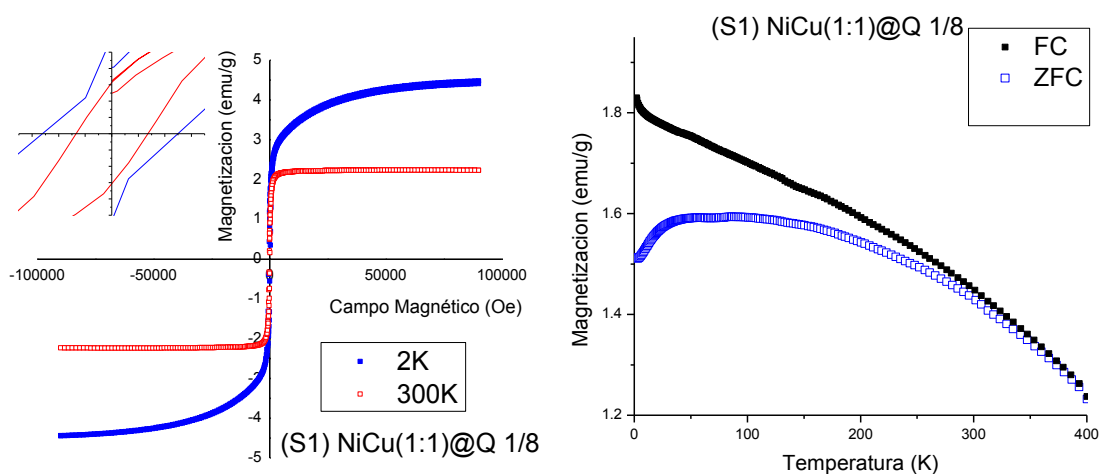


Figura 65. Curvas de histéresis magnética a 2 y 300 K y medidas ZFC/FC para el compuesto NiCu(1:1)@Q-1/8 obtenido por el método solvotermal en una etapa.

Tabla 14. Valores de los parámetros magnéticos para el compuesto NiCu(1:1)@Q-1/8 obtenido por el método solvotermal en una etapa.

Parámetros	M_S (emu g^{-1})	M_R (emu g^{-1})	H_C (Oe)	T_B (K)
Valor (2K)	4,48	1,19	213	> 400
Valor (300K)	2,24	0,626	116	

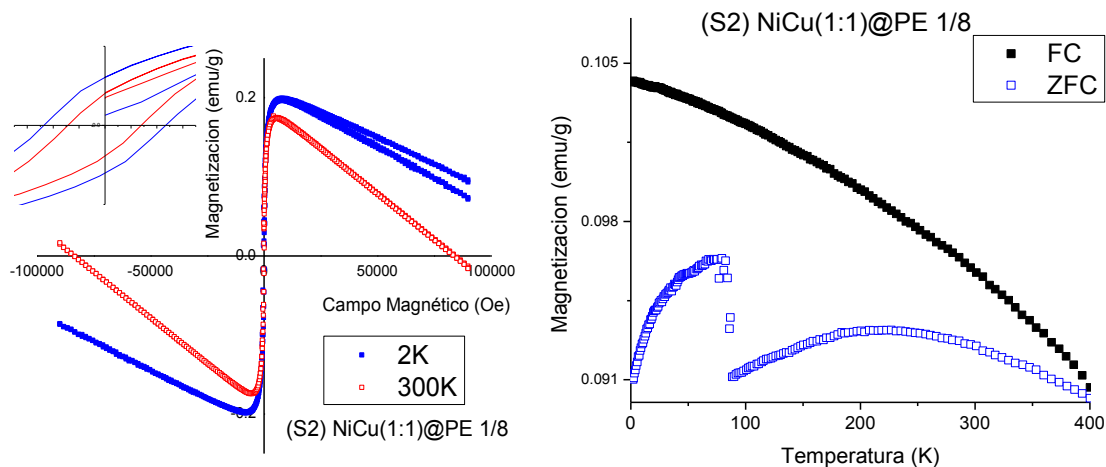


Figura 66. Curvas de histéresis magnética a 2 y 300 K y medidas ZFC/FC para el compuesto NiCu(1:1)@PE 1/8 obtenido por el método solvotermal en dos etapas.

Tabla 15. Valores de los parámetros magnéticos para el compuesto NiCu(1:1)@PE-1/8 obtenido por el método solvotermal en dos etapas.

Parámetros	M_S (emug^{-1})	M_R (emug^{-1})	H_C (Oe)	T_B (K)
Valor (2K)	0,199	0,0608	228	> 400
Valor (300K)	0,175	0,0406	120	

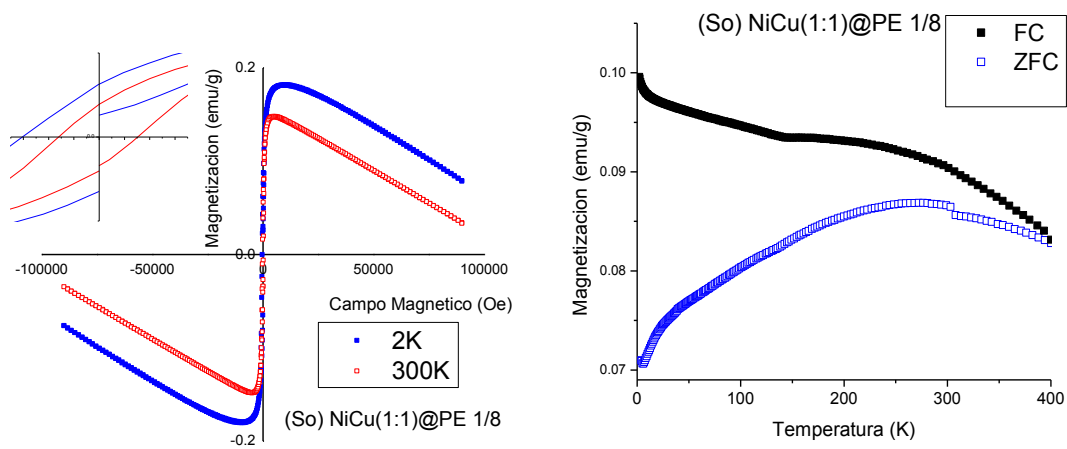


Figura 67. Curvas de histéresis magnética a 2 y 300 K y medidas ZFC/FC para el compuesto NiCu(1:1)@PE-1/8 obtenido por el método sonoquímico.

Tabla 16. Valores de los parámetros magnéticos para el compuesto NiCu(1:1)@PE-1/8 obtenido por el método sonoquímico.

Parámetros	M_S (emu g^{-1})	M_R (emu g^{-1})	H_C (Oe)	T_B (K)
Valor (2K)	0,182	0,0630	305	>
Valor (300K)	0,148	0,0389	174	400

Bajo un primer análisis, las curvas de histéresis nos indican que los compositos estudiados poseen un carácter ferromagnético blando a temperatura ambiente, debido a los bajos valores que presentan los campos coercitivos. Además en estos datos se observa que los mayores valores de magnetización se observan en la mediciones a 2K, lo que concuerda si se considera que a esta temperatura la energía magnética sobrepasa a la energía térmica que pudiese alterar el orden de las partículas y de los momentos magnéticos de los dominios, disminuyendo entonces el momento magnético total. Asimismo, el composito con mayor valor de saturación y remanencia corresponde a NiCu(1:1)@Q-1/8 obtenido por el método solvotermal en un paso; lo cual concuerda con los datos obtenidos a partir de la deconvolución del difractograma respectivo, el que indica que existe mayor cantidad de Ni⁰ en este composito que en los otros analizados, considerando que la respuesta magnética medida sólo dependerá de este metal.

Bajo esta última premisa, es posible afirmar también que el descenso de la magnetización luego de alcanzar la saturación en los compositos NiCu(1:1)@PE-1/8 obtenidos por los métodos (S1), (S2) y (So) (figuras 64, 66 y 67) se debe a la contribución diamagnética del material (polietileno).

Los parámetros de las curvas de histéresis también pueden ser comparados con sistemas análogos como el de Cruz⁵⁴, Mary⁵⁵ y Yamauchi⁵⁶, quienes sintetizan fases bimetálicas de mezcla Ni⁰-Cu⁰, o Castillo & col.²⁷ que obtiene nanocompositos de Ni⁰ utilizando matrices de PE y Q con fines catalíticos (tabla 16).

Tabla 17. Comparación de parámetros magnéticos de los compositos obtenidos con los de otros autores.

Composito	Referencia	H _c 2K (Oe)	H _c 300K (emu/g)
(S1) NiCu(1:1)@PE-1/8	Este trabajo	335	115
(S1) NiCu(1:1)@Q-1/8		213	116
(S2) NiCu(1:1)@PE-1/8		228	120
(So) NiCu(1:1)@PE-1/8		305	174
NPs CuNi-66	Cruz ⁵⁴	-	143
Ni ⁰ -Pe1	Castillo & col. ²⁷	-	126
Ni ⁰ -Ch1	Castillo & col. ²⁷	-	137
Cu ₅ Ni ₅	Mary & col. ⁵⁵	-	65
Cu ₅ Ni ₅	Yamauchi & col. ⁵⁶	218*	-

*Valor medido a 5K, comparativo con los valores obtenidos a 2K.

Estos datos permiten dar cuenta que los mayores valores de coercitividad son obtenidos para el composito (So) NiCu(1:1)@PE-1/8, el cual a su vez también es el composito que presenta una menor incorporación de metal y con un particulado de menor tamaño y más dispersado sobre la matriz. Este valor de coercitividad también es mayor que el informado por Cruz⁵⁴ y Castillo & col.²⁷ para una mezcla bimetálica de Cu⁰-Ni⁰ y de Ni-Pe, respectivamente, lo cual es importante de destacar considerando que las condiciones sintéticas utilizados por estos autores son similares a las utilizadas en este trabajo. Claramente, esto podría explicarse tanto por la disminución de la cantidad de metal sobre la superficie del polímero, como por la presencia de cobre en los compositos

sintetizados, siendo esto último indicativo además del efecto sinérgico del cobre en las propiedades observadas.

Adicionalmente, sistemas similares de $\text{Cu}^0\text{-Ni}^0$ expuestos por Mary & col.⁵⁵ y Yamauchi & col.⁵⁶ presentan valores de campo coercitivo inferiores a los expuestos en este trabajo, lo que confirma la observación que dispersiones más homogéneas, repercutirían en el ordenamiento magnético.

Las medidas ZFC/FC realizadas confirman el comportamiento ferromagnético de los compositos, además indican que sus temperaturas de bloqueo se encontrarían por sobre los 400 K. Alagiri & col.⁵³ reportan medidas ZFC/FC para nanoestructuras de níquel en un rango entre 2 y 300 K, determinando la temperaturas de bloqueo para nanoesferas y nanobarras a 11K y >300K, respectivamente. La diferencia para el valor entre ambos productos la atribuyen a que existiría una interacción magnética entre las nanobarras no así en su análogo esférico, teniendo este último comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente.

Finalmente, es importante destacar que el composito $\text{NiCu}(1:1)\text{@PE-1/8}$ obtenido por el método solvotermal en dos pasos presenta una estructura diferente al resto de los compositos estudiados, presentando un máximo a 80 K el cual no coincide con la temperatura de Néel esperada para un óxido de níquel. Claramente explicar el origen de este máximo requiere de un análisis más profundo y de mediciones adicionales lo que está fuera del objetivo de este

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES

4.1. Conclusiones

- Se logró obtener material metálico micro y nanoestructurado, resistente a la oxidación. Este fue incorporado sobre matrices de polietileno y quitosano, a través de los tres métodos expuestos en este trabajo, obteniéndose así composites bimetálicos.
- El cambio en las relaciones molares entre los metales utilizadas en este trabajo no afectan significativamente en la relación de los mismo luego de la reducción.
- El método sintético que incorpora mayor cantidad de material metálico, y de mayor tamaño, sobre las matrices orgánicas es el método solvotermal en una etapa (reducción in situ), mientras que aquellos que incorporan material de menor tamaño y de forma más homogénea son los métodos solvotermal en dos etapas y el método sonoquímico.
- La disminución de la cantidad de precursores metálicos en la síntesis de composites permite una incorporación más homogénea del particulado sobre la matriz.
- La matriz de polietileno incorpora mayor cantidad de material metálico, y de mayor tamaño; mientras que la matriz de quitosano tiende a incorporar sobre su superficie el metal de manera más homogénea, en menor cantidad y de tamaño más pequeño.
- Los composites presentarían comportamiento ferromagnético en el rango entre los 2 y 400 K.
- Se observan efectos sinérgicos en los composites, considerando los valores de coercitividad al adicionar cobre al níquel, en comparación con los valores presentados en sistemas donde la respuesta magnética únicamente depende de este metal.

CAPÍTULO V

BIBLIOGRAFÍA

5.1. Referencias

1. González-Viñas, W., & Mancini, H. L. (2003). Ciencia de los materiales. España: Editorial Ariel.
2. Brown, Theodore L., LeMay, Eugene H. (2004) Química La Ciencia Central. México: Editorial Pearson.
3. Smith W. & Hashemi J. (2006). Fundamentos de la ciencia e ingeniería de los materiales. México: Editorial Mcgraw Hill 3ra Ed.
4. Blázquez, M. V. M.; Lorenzo, E. V.; & Río, L. B. D. (2014). Ingeniería y ciencia de los materiales metálicos. Madrid, ES: Dextra Editorial.
5. Kim, H.S.; Dhage, S.R.; Shim, D.E.; Hahn, H.T. (2009). Intense pulsed light sintering of copper nano ink for printed electronics. *Journal of Applied Physics*, 97, 779–798.
6. Cioffi, N.; Torsi, L.; Ditaranto, N.; Tantillo, G.; Ghibelli, L.; Sabbatini, L.; BleveZacheo, T.; D'Alessio, M.; Zambonin, P.G.; Traversa, E. (2005). Copper nanoparticle/polymer composites with antifungal and bacteriostatic properties. *Chemistry of Materials*, 17, 5255–5262.
7. Bull, P.; Thomas, G.; Rommens, H. J.; Forbes, J.; Wilson-Cox, D. (1993). The Wilson disease gene is a putative copper transporting P–type ATPase similar to the Menkes gene. *Nature Genetics*, 5, 327 – 337.
8. Saya-Codesal, L. (2013). Cicloadiciones de alquildenciclopropanos catalizadas por complejos de Níquel.
9. Ali, S.; Al-Marri, M. J.; Abdelmoneim, A. J.; Kumar, A.; & Khader, M. M. (2016). Catalytic evaluation of Nickel Nanoparticles in methane steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 22876-22885.
10. Castillo, C. (2015). Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Níquel, Cobalto y Mezclas Níquel-Cobalto Dispersadas en Diferentes Matrices, Universidad de Chile, Santiago, Chile.
11. Ispas, C.; Andreescu, D.; Patel, A.; Goia, D. V.; Andreescu, S.; & Wallace, K. N. (2009). Toxicity and developmental defects of different sizes and

- shape nickel nanoparticles in zebrafish. *Environmental Science & Technology*, 43, 6349-6356.
12. Shadzi, B. N.; & Weaver, C. N. (1990). "Use of Nickel-phosphorous undercoat for particulate media in magnetic storage devices". (19900529 1990): *USPTO Patent Grants*.
 13. Zahi, S. (2010). Nickel–zinc ferrite fabricated by sol–gel route and application in high-temperature superconducting magnetic energy storage for voltage sag solving. *Materials And Design*, 31 (Design of Nanomaterials and Nanostructures), 1848-1853.
 14. Magnetic force. (2014). Encyclopædia Britannica.
 15. Magnetism. (2016). Columbia Electronic Encyclopedia, 6th Edition, 1.
 16. Serway, R. A. (2004). Electricidad y Magnetismo. Tercera edición, editorial McGraw Hill.
 17. Coey, J. M. D. (2009). Magnetism and magnetic materials. *Cambridge University Press*.
 18. Sechovský, V. (2001). Magnetism in Solids: General Introduction. Encyclopedia Of Materials: *Science And Technology*, 5018-5032.
 19. Kumar, A. (2013). Functional Nanomaterials: From Basic Science to Emerging Applications. Diffusion and Defect Data Part B: *Solid State Phenomena*, 201, 1-19.
 20. Saleh-Tawfik, A.; & Gupta-Vinod, K. (2016). Nanomaterial and Polymer Membranes - Synthesis, Characterization, and Applications. *Elsevier*.
 21. Wallar, C.; Zhang, T.; Shi, K.; & Zhitomirsky, I. (2016). Synthesis of metal and metal oxide nanoparticles, liquid–liquid extraction and application in supercapacitors. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects*, 500, 195-202.
 22. Ahmad, Y.; Disa, E.; Dubois, M.; Guérin, K.; Dubois, V.; Zhang, W.; & Hamwi, A. (2012). The synthesis of multilayer graphene materials by the fluorination of carbon nanodiscs/nanocones. *Carbon*, 50, 3897-3908.
 23. Azimi, H.; Ghoranneviss, M.; Elahi, S.; & Yousefi, R. (2017). Enhancing photovoltaic performance of PbS/rGO nanocomposites: The role of buffer

- layer of ZnS/rGO nanocomposites. *Ceramics International*, 43(Part A), 128-132.
24. Dolez, I. P. (2015). Legislation on Classification, Packaging, and Labeling of Nanomaterials. In , *Nanoengineering - Global Approaches to Health and Safety Issues*. Elsevier. Cap 2.7.2.2.
 25. Nicholson, J. W. (2006). The Chemistry of Polymers, 3rd ed. *University of Greenwich*.
 26. Ananth, A.; Dharaneedharan, S.; Heo, M.; & Mok, Y. S. (2015). Copper oxide nanomaterials: Synthesis, characterization and specific-structure antibacterial performance. *Chemical Engineering Journal*, 262, 179-188.
 27. Castillo, C.; Seguin, K.; Aguirre, P.; Venegas-Yazigi, D.; Viegas, A. C.; Spodine, E.; & Paredes-Garcia, V. (2015). Nickel nanocomposites: magnetic and catalytic properties. *RSC Advances*, 5(77), 63 - 73.
 28. Belanger, M. C., Marois, Y. (2001). Hemocompatibility, biocompatibility, inflammatory and in vivo studies of primary reference materials low-density polyethylene and polydimethylsiloxane: a review. *Journal of Biomedical Materials Research*, 58, 467-477.
 29. Osorio C. (2015). Compositos de Cobre Metálico y Diversas Matrices Orgánicas. Síntesis, Caracterización Estructural y Morfológica. Universidad Nacional Andrés Bello, Santiago, Chile.
 30. Tamayo, L.; Azócar, M.; Kogan, M.; Riveros, A.; & Páez, M. (2016). Copperpolymer nanocomposites: an excellent and cost-effective for use on antibacterial surfaces. *Material Science and Engineering C*, 69, 1391-1409.
 31. Park, J. H.; Saravanakumar, G.; Kim, K.; Kwon, I. C. (2010). Targeted delivery of low molecular drugs using chitosan and its derivatives. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 62, 28–41.
 32. Varshosaz, J. (2007). The promise of chitosan microspheres in drug delivery systems. *Expert Opinion on Drugs Delivery*, 4, 263–273.
 33. Rinaudo, M. (2006). Chitin and chitosan: properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 31, 603–632.

34. Vande-Vord, P. J.; Matthew, H. W.; De Silva, S. P.; Mayton, L.; Wu, B.; Wooley P. H. (2006). Evaluation of the biocompatibility of a chitosan scaffold in mice. *Journal of Biomedical Materials Research*, 59, 585–590.
35. Gopal, A.; Kant, V.; Gopalakrishnan, A.; Tandan, S. K.; Kumar, D. (2014). Chitosan-based copper nanocomposite accelerates healing in excision wound model in rats. *European Journal of Pharmacology*, 731, 8-19.
36. Paredes-García, V.; Cruz, C.; Toledo, N.; Denardin, J.; Venegas-Yazigi, D.; Castillo, C.; Spodine, E.; & Zhiping, L. (2014). Effect of the different synthetic parameters on the morphology and magnetic properties of nickel nanoparticles. *New Journal of Chemistry*, 38, 837-844.
37. Louër, D. (2017). Powder X-Ray Diffraction, Applications. *Encyclopedia Of Spectroscopy And Spectrometry*, 723-731.
38. Thomas, S.; Rouxel, D.; & Ponnamm, D. (2016). X-ray Diffraction Spectroscopy of Polymer Nanocomposites. In, *Spectroscopy of Polymer Nanocomposites. Elsevier, Cap 14*.
39. Boehlke, P. R. (2016). Scanning Electron Microscopy. *Salem Press Encyclopedia Of Science*.
40. Friedbacher, G.; & Bubert, H. (2011). Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDXS). *Surface & Thin Film Analysis*, 293.
41. Sattler, K. D. (2011). Handbook of Nanophysics Vol. 3: Nanoparticles and Quantum Dots. CRC Press.
42. Eltabey, M. M.; Massoud, A. M.; & Radu C. (2016). Amendment of saturation magnetization, blocking temperature and particle size homogeneity in Mn-ferrite nanoparticles using Co-Zn substitution. *Materials Chemistry and Physics*, xxx, 1-8.
43. <http://www.icdd.com>
44. Zhang, H.; & Liu, S. (2017). Nanoparticles-assembled NiO nanosheets templated by graphene oxide film for highly sensitive non-enzymatic glucose sensing. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 238, 788-794.

45. Wu, H.; Wang, L.; Wang, Y.; Guo, S.; & Shen, Z. (2012). Enhanced microwave performance of highly ordered mesoporous carbon coated by Ni_2O_3 nanoparticles. *Journal Of Alloys And Compounds*, 525, 82-86.
46. Siddiqui, H.; Qureshi, M.; & Haque, F. Z. (2016). Surfactant assisted wet chemical synthesis of copper oxide (CuO) nanostructures and their spectroscopic analysis. *Optik - International Journal For Light And Electron Optics*, 127, 2740-2747.
47. Sahai, A.; Goswami, N.; Kaushik, S.; & Tripathi, S. (2016). Cu/Cu₂O/CuO nanoparticles: Novel synthesis by exploding wire technique and extensive characterization. *Applied Surface Science*, 390, 974-983.
48. Badr, L.; & Epstein, I. R. (2017). Editor's choice: Size-controlled synthesis of Cu₂O nanoparticles via reaction-diffusion. *Chemical Physics Letters*, 669, 17-21.
49. Lee, K. G.; Jeong, J-M.; Lee, S. J.; Yeom, B.; Choi B. G. (2014). Sonochemical-assisted synthesis of 3D graphene/nanoparticles foams and their applications in supercapacitors. *Ultrasonics Sonochemistry*, 22, 422 – 428.
50. Perelshtein, I.; Lipovsky, A.; Perkash, N.; Tzonov, T.; Arguinova, M.; Leseva, M.; Gedanken, A. (2015). Making the hospital a safer place by sonochemical coating of all its textiles with antibacterial nanoparticles. *Ultrasonics Sonochemistry*, 25, 82 - 88.
51. Muhammad-Sani, U.; Wan Md Zin Wan, Y.; Norhazlin, Z.; Kamyar, S.; & Nor Azowa, I. (2012). Copper Nanoparticles Mediated by Chitosan: Synthesis and Characterization via Chemical Methods. *Molecules*, Vol 17, Iss 12, 14928 - 14936.
52. Darvishi, Z.; Morsali, A. (2010). Synthesis and characterization of nano-sepiolite by solvothermal method. *Applied Surface Science*, 256, 3607 – 3611.
53. Alagiri, M.; Muthamizhchelvan, C.; Ponnusamy, S. (2011). Solvothermal synthesis of nickel nanorods and its magnetic, structural and surface morphological behavior. *Materials Letters*, 65, 1565 – 1568.

54. Cruz, C. (2012). Síntesis y caracterización de nanopartículas de cobre, níquel y mezclas sólidas cupro-níquel. Universidad Tecnológica Metropolitana, Santiago, Chile.
55. Mary, J. A.; Manikandan, A.; Kennedy, L. J.; Bououdina, M.; Sundaram, R.; Vijaya, J. J. (2014). Structure and magnetic properties of Cu–Ni alloy nanoparticles prepared by rapid microwave combustion method. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 24, 1467–1473.
56. Yamauchi, T.; Tsukahara, Y.; Sakata, T.; Mori, H.; Yanagida, T.; Kawai, T.; Wada, Y. (2010). Magnetic Cu–Ni (core–shell) nanoparticles in a one pot reaction under microwave irradiation. *Nanoscale*, 2, 515–523.